

**ELEKTROCYCLISCHE RINGÖFFNUNGEN
ARYL-SUBSTITUIERTER AZIRIDINE**

Carl Heinz Roß

1975



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ELEKTROCYCLISCHE RINGÖFFNUNGEN
ARYL-SUBSTITUIERTER AZIRIDINE

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt von
Carl Heinz Roß
aus München

1975



1. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Huisgen

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Binsch

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Oktober 1975

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde auf Vorschlag und unter Anleitung von
Herrn Professor Dr. Rolf H u i s g e n
im Institut für Organische Chemie der Universität München in der
Zeit vom Juli 1970 bis September 1974 durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer danke ich sehr herzlich für das mir stets
entgegengebrachte persönliche Wohlwollen. Sein starkes Interesse
an dieser Arbeit, seine Anregungen und seine Kritik waren gleicher-
maßen eine sehr große Hilfe für mich.

Herr Dr. H. Hermann am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Abt. Strahlenchemie, in Mülheim (Ruhr) ermöglichte mir durch sein
freundliches Entgegenkommen die Ausführung der blitzspektroskopi-
schen Untersuchungen.

Herr H. Schulz und Frau M. Schwarz fertigten rasch und zuverlässig
die Analysen an. Herr H. Huber und seine Mitarbeiter bemühten sich
sehr um die Aufnahme der IR-, UV- und NMR-Spektren. Von Juli 1973
bis August 1974 unterstützte mich Frau S. Voß mit viel Geschick bei
der präparativen Arbeit. Frl. R. Krüger und die Herrn G. Crespi,
H. G. Fick, E. Riegler und J. Abart wirkten mit Fleiß und Geduld
im Rahmen ihrer Forschungspraktika an dieser Arbeit mit. Bei der
graphischen Ausgestaltung halfen mir tatkräftig Frl. L. Steinmayer
und Frau I. Daum. Zuletzt, aber um so lieber, denke ich an die
Hilfsbereitschaft meiner Freunde und Kollegen im Arbeitskreis.

Vielen Dank schulde ich ihnen allen an dieser Stelle.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. <u>Einführung</u>	
A. Azomethin-ylide als 1,3-Dipole	1
B. Aziridine als isoelektronische Analoga des Cyclopropylanions	5
1. Die WOODWARD-HOFFMANN-Voraussage für die elektrocyclische Ringöffnung	5
2. Sterischer Ablauf der Aziridin-Ringöffnung	7
C. Strukturelle Voraussetzungen der elektrocyclischen Ringöffnung bei Aziridinen	10
D. Verwandte Systeme	12
E. Zielsetzung der eigenen Arbeit	13
II. <u>Darstellung und Cycloaddukte einiger phenylierter Aziridine</u>	
A. <u>cis-</u> und <u>trans</u> -1,2,3-Triphenylaziridin	14
1. <u>trans</u> -1,2,3-Triphenylaziridin	15
2. Konfigurationszuordnung	16
3. Addukte des Acetylendicarbonsäureesters	21
a. Thermische Adduktbildung	21
b. Photochemische Cycloaddition	22
4. Addukte des Fumarsäureesters	24
a. Thermische Bildung und Konfigurationszuweisung	24
b. Photochemische Versuche	31

5. Addukte des Maleinsäuredimethyl- und diäthylesters	33
6. Äthylentetracarbonsäure-tetraäthylester als Dipolarophil	38
7. Einige erfolglose Cycloadditionsversuche	41
B. <u>trans</u> -1-Benzyl-2,3-Diphenylaziridin und Äthylen=tetracarbonester	42
C. <u>cis</u> - und <u>trans</u> -2,3-Diphenylaziridin	43
1. Zur Konfigurationszuordnung	43
2. Thermische Umlagerung zum Benzylidenbenzylamin	45
3. NH-Anlagerung an α, β -ungesättigte Carbonsäure=ester	45
4. Cycloaddukte	47
a. Acetylendicarbonsäure-dimethylester	47
b. Fumarester	49
D. 1-Benzyl-2(4-methoxyphenyl)-3(4-nitrophenyl)-aziridin	53
1. Synthese der <u>cis-trans</u> -isomeren Aziridine	53
2. Addukte an Fumarsäure-dimethylester	61
3. <u>cis</u> -Aziridin und Acetylendicarbonester	65
E. 1-Phenyl-2,3- <u>cis</u> -di(4-nitrophenyl)-aziridin	67
1. Synthese	67
2. Fumarsäure- und Maleinsäure-dimethylester als Dipolarophile	69
3. Addukt des Acetylendicarbonsäure-dimethylesters	70
F. Photochemische Versuche mit 1(4-Methoxyphenyl)-aziridin-2,3-dicarbonsäure-methylimid	70
III. <u>cis-trans-Isomerisierung einiger trisubstituierter Aziridine</u>	73
A. 1,2,3-Triphenylaziridin	73

1. Kinetik und Thermodynamik	73
a. In Adiponitril	74
b. In 1,2-Dichlorbenzol	77
2. Photochemisches Gleichgewicht	80
B. Gleichgewichtslage bei 2,3-diaryl-substituierten Aziridinen	80
1. 1-Benzyl-2,3-diphenylaziridin und 1-Benzyl-2(4- methoxyphenyl)-3(4-nitrophenyl)-aziridin	80
2. Allgemeine Diskussion	81
IV. <u>Geschwindigkeitskonstanten der Ringöffnung des cis- und trans-1,2,3-Triphenylaziridins</u>	84
A. Dilatometrische Methode und Formalkinetik	84
B. Konzentrationsabhängigkeit der dilatometrischen Geschwindigkeitskonstante und Ringöffnungskonstante	87
C. Temperaturabhängigkeit und Aktivierungsparameter der Ringöffnung	96
D. Konkurrenz von Ringschluß und Cycloaddition	98
V. <u>Reaktionen der Azomethin-ylide</u>	102
A. Blitzspektroskopische Messungen am 1,2,3-Triphenyl= aziridin	102
1. Methodik	102
2. Absorptionsspektren der Triphenyl-azomethin-ylide	103
3. Ringschluß-Konstanten und ihre Temperaturabhän= gigkeit	105
B. Ein stabiles Azomethin-ylid und seine Cycloadditions= konstante	109
C. Kinetik der Adduktbildung mit Fumarsäurediäthylester	111

VI. <u>Energieprofil der thermischen <u>cis-trans</u>-Isomerisierung</u>	
<u>des 1,2,3-Triphenylaziridins</u>	113
A. Diskussion der Enthalpie- und freien Enthalpie=	
daten	113
B. Vergleich mit Energieprofilen verwandter Systeme	122
1. Rotationsbarriere und Mesomerieenergie des	
Allylanion-Systems	122
2. 1(4-Methoxyphenyl)-aziridin-2,3-dicarbonsäure=	
ester	125
3. α -Cyan- <u>cis</u> - und <u>trans</u> -stilbenoxid	127
VII. <u>Ringöffnungsgeschwindigkeit und strukturelle</u>	
<u>Variation des Aziridins</u>	130
a. Alte und neue Daten	130
B. Diskussion	132
1. Relative Reaktivität <u>cis-trans</u> -isomerer	
Aziridine	132
2. Einfluß von Stickstoff-Substituenten auf die	
Ringöffnungskonstante	135
3. Einfluß der C-Substituenten	141
VIII. <u>Weitere Syntheseveruche in der Aziridin-Reihe</u>	146
A. Allgemeine Übersicht zur Aziridin-Darstellung	
aus Aminoalkoholen	146
B. Einige erfolglose synthetische Bemühungen	151
1. 1-Phenyl-2,3-di(4-methoxyphenyl)-aziridin	151
2. 1-Phenyl-2(4-methoxyphenyl)-3(4-nitrophenyl)-	
aziridin	154
3. 1-Benzyl-2,3-di(4-nitrophenyl)-aziridin	155

EXPERIMENTELLER TEIL

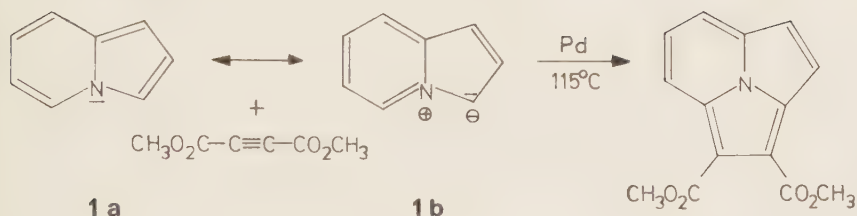
IX. <u>Allgemeines</u>	156
A. Physikalische Meßgeräte	156
B. Reinigung der Lösungsmittel	156
C. Darstellung und Reinigung der Ausgangsmaterialien	157
1. <u>erythro</u> -2-Anilino-1,2-diphenyläthanol	157
2. <u>cis</u> -1,2,3-Triphenylaziridin	158
3. <u>trans</u> -1,2,3-Triphenylaziridin	159
4. 1-Benzyl- <u>cis</u> -und- <u>trans</u> -2,3-diphenylaziridin	164
5. Reaktionen der 2,3-Diphenylaziridine	166
6. 1-Benzyl-2(4-methoxyphenyl)-3(4-nitrophenyl)- aziridine	168
7. 1-Phenyl-2,3-di(4-nitrophenyl)-aziridin	173
8. 2-Anilino-1,2-di(4-methoxyphenyl)-äthanol	175
9. erythro-2-Anilino-2(4-methoxyphenyl)-1-(4- nitrophenyl)-äthanol und erythro-2-Anilino-1(4- methoxyphenyl)-2(4-nitrophenyl)-äthanol	179
10. 1,2-Di(4-nitrophenyl)-2-benzylaminoäthanol	181
X. <u>Cycloaddukte</u>	182
A. Thermische Cycloadditionen mit 1,2,3-Triphenyl- aziridin	182
1. Acetylendicarbonsäuredimethylester	182
2. Fumarsäureester	186
3. Maleinsäure-dimethylester	190
4. Äthylentetracarbonsäure-tetraäthylester	193
5. Erfolglose Additionsversuche	195

B. <u>trans</u> -1-Benzyl-2,3-diphenylaziridin	196
C. 2,3-Diphenylaziridine	197
D. 1-Benzyl-2(4-methoxyphenyl)-3(4-nitrophenyl)- aziridine	202
E. 1-Phenyl- <u>cis</u> -2,3-di(4-nitrophenyl)-aziridin	205
F. Photochemische Cycloadditionen	209
1. 1,2,3-Triphenylaziridin	209
2. 1(4-Methoxyphenyl)-aziridin-2,3-dicarbonsäure- methyylimid	212
XI. <u>Kinetische und thermodynamische Messungen</u>	213
A. Kinetik der <u>cis-trans</u> -Isomerisierung	213
1. Methodik	213
2. Ausführungsbeispiel: <u>trans</u> -1,2,3-Triphenyl= aziridin	214
3. Aktivierungsparameter	217
4. Gleichgewichtslage der <u>cis-trans</u> -isomeren 1-Benzyl-2,3-diphenylaziridine und 1-Benzyl- 2(4-methoxyphenyl)-3(4-nitrophenyl)-aziridine	218
B. Photochemische Isomerisierung bei Triphenylaziridin	222
C. Dilatometrische Messungen der Ringöffnung	224
1. Versuchsausführung und Beispiel	224
2. Ergebnisse	230
a. <u>cis</u> - und <u>trans</u> -1,2,3-Triphenylaziridin	230
b. 1-Phenyl- <u>cis</u> -2,3-di(4-nitrophenyl)-aziridin	231
c. <u>cis</u> - und <u>trans</u> -1-Benzyl-2,3-diphenyl= aziridin	233
d. <u>cis</u> - und <u>trans</u> -1-Benzyl-2(4-methoxyphenyl)- 3(4-nitrophenyl)-aziridin	234
e. <u>cis</u> - und <u>trans</u> -2,3-Diphenylaziridin	235

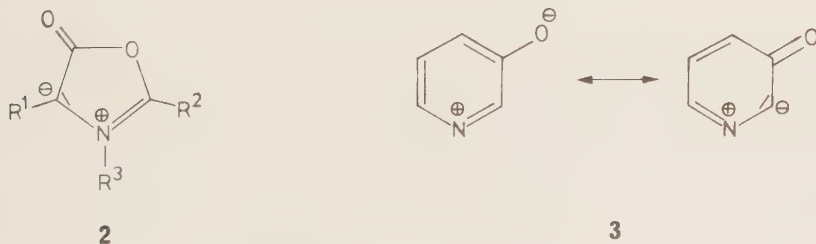
D. Photometrie der Elektrocyclisierung der Azomethin-ylide	236
1. Apparatur zur Blitzspektroskopie bei Triphenyl=aziridin	236
2. Ausführungsbeispiel	238
3. Aktivierungsparameter	240
E. Photometrie der Cycloaddition eines Azomethin-ylids	241
1. 3-Oxido-2(3,4-dihydro-isochinolinio)-acryl=säure-methylester und Acetylendicarbonsäure-dimethylester	241
2. Aktivierungsparameter	244
Zusammenfassung	246
Literaturverzeichnis	249

I. Einführung

A. Azomethin-ylide als 1,3-Dipole



Das aromatische Pyrrocolin 1 verrät sich in seiner Grenzformel 1b als Azomethin-ylid. Die von BOEKELHEIDE et al. (Lit. 1) studierte Reaktion mit Acetylendicarbonester erfolgt über eine kleine Gleichgewichtskonzentration an Addukt, das durch Dehydrierung mit Palladium aromatisiert wird. Diese Cycloaddition läßt sich als $[\pi^8_s + \pi^2_s]$ -Reaktion von 1a aus auffassen oder als 1,3-dipolare Cycloaddition - diese folgen dem elektronischen Schema $[\pi^4_s + \pi^2_s]$ - verstehen; die Unterscheidung ist wesenlos, da 1a und b fiktive Grenzformeln sind.



Das von HUISGEN (Lit. 2) aufgestellte Konzept der 1,3-dipolaren Cycloadditionen erklärt auch die Fähigkeit der mesoionischen Oxa=

zolium-5-olate 2 (Lit. 3) und der Pyridinium-3-olate 3 (Lit. 4) zur Cycloaddition. In den Heteroaromaten 1 - 3 finden sich 1,3-Dipole des Allyl-Typs,

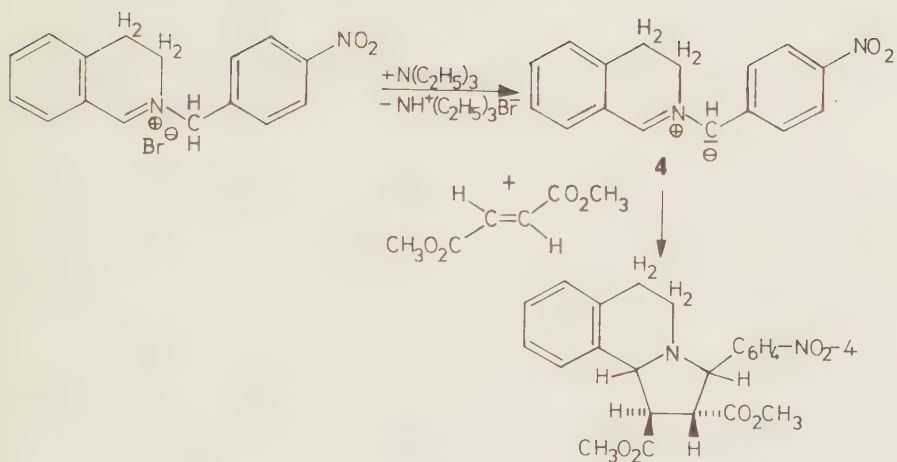


für die die Bezeichnung Azomethin-ylide geprägt wurde (Lit. 2). Solche zwitterionischen 4π -Analoga des Allylanions sind zu Cycloadditionen entsprechend der Ringgrößen-Klassifizierung $3 + 2 \rightarrow 5$ fähig.



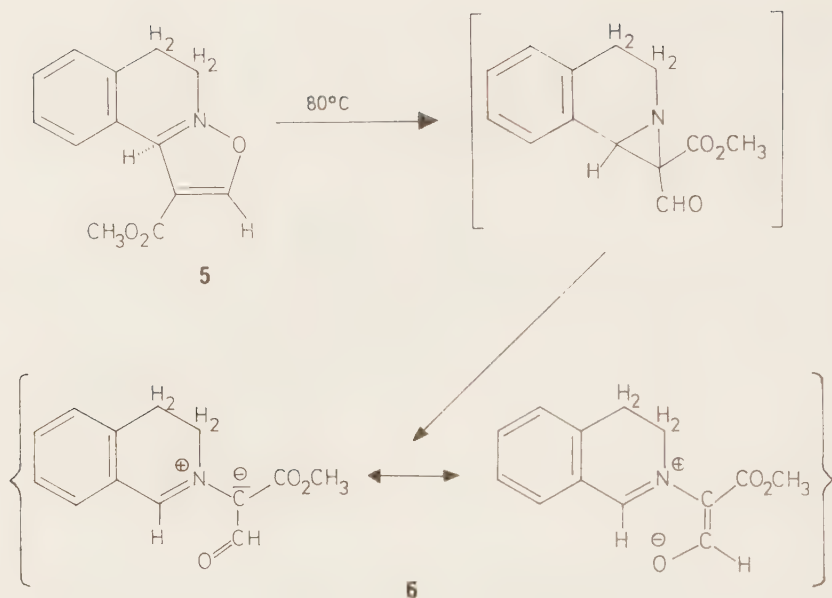
Die Bildung der Azomethin-ylide aus quartären Salzen des Pyridins, Chinolins und Isochinolins wurde von KRÖHNKE untersucht (Lit. 5). Verbindungen desselben Typs enthielt man in wenigen Beispielen bei der Addition der Carbene an Isochinolin (Lit. 6). Zahlreiche Arbeiten befaßten sich mit 1,3-dipolaren Cycloadditionen der Abkömmlinge des Pyridins (Lit. 7,8,9), Chinolins (Lit. 7) und Isochinolins (Lit. 6,7,10).

Erste Vertreter dieser Verbindungsklasse, die nicht Teilstück eines aromatischen Ringes waren, wurden im Münchener Laboratorium nachgewiesen (Lit. 11). So ließ sich aus N-(4-Nitrobenzyl)-3,4-dihydroisochinolinium-bromid mit Triäthylamin ein orangegelbes Azomethin-ylid 4 freisetzen, das mit Fumarester in situ abgefangen werden kann.



Die Deprotonierung geeigneter Immoniums Salze ist ein bequemer Weg zu Azomethin-yliden, ein weiterer ist die Decarboxylierung von N-Alkyl- α -amino-carbonsäuren in Gegenwart von Ketonen (Lit. 12).

Die thermische Isomerisierung des 4-Isoxazolins 5 ergab das stabile kristalline Azomethin-ylid 6 (Lit. 13), das nichtsdestoweniger noch zu 1,3-Cycloadditionen befähigt ist (Lit. 14). Untersuchungen mit unterschiedlich substituierten 4-Isoxazolinen, die durch Nitron-Addition an Acetylene zugänglich wurden (Lit. 13), legten als Zwischenstufe das isomere Acyl-aziridin nahe (Lit. 14, 15).

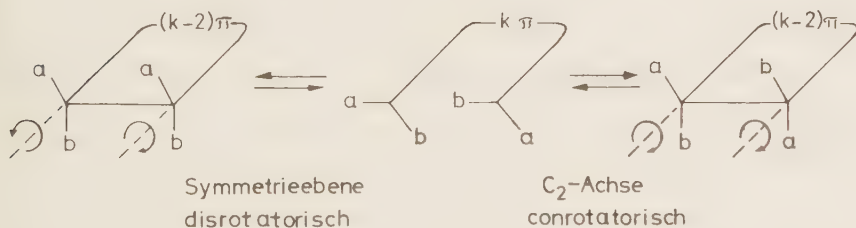


Bei weniger gut stabilisierten Azomethin-ylidenen als 6 erfolgt Ringschluß zum 4-Oxazolin (Lit. 16) oder das Acyl-aziridin ist das thermodynamisch bevorzugte Isomere, das sich bei erhöhter Temperatur mit dem Azomethin-ylid ins Gleichgewicht setzt. Die electrocyclische Ringöffnung von Aziridinen zu Azomethin-yliden wiesen erstmals HUISGEN, SCHEER, SZEIMIES und HUBER am 1(4-Methoxy=phenyl)-aziridin-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (Schema 2) nach (Lit. 17). Zwei amerikanische Arbeitskreise wurden gleichzeitig auf die Fähigkeit der Aziridine zur Cycloaddition aufmerksam (Lit. 18, 19).

B. Aziridine als isoelektronische Analoga des Cyclopropylanions

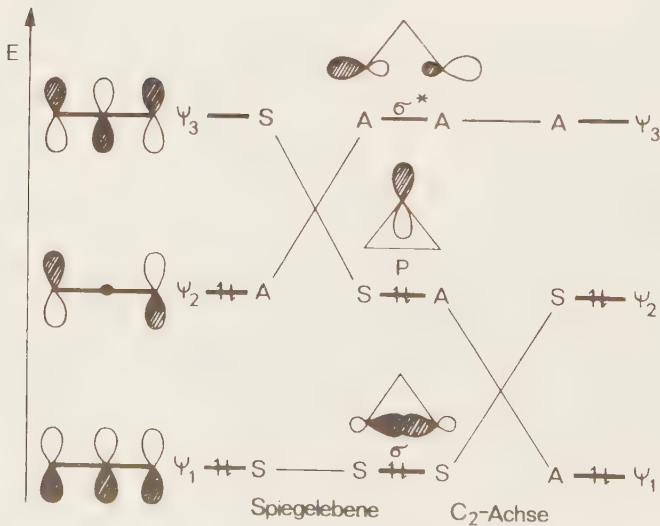
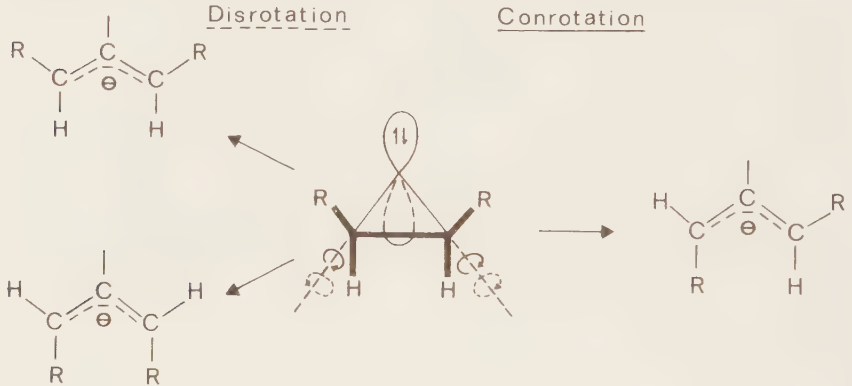
1. Die WOODWARD-HOFFMANN-Voraussage für die elektrocyclische Ringöffnung

1965 führten WOODWARD und HOFFMANN (Lit. 20) den Begriff der elektrocyclischen Reaktion für die Bildung offenkettiger Valenztautomerer aus Ringen mit $(k - 2) \pi$ -Elektronen ein. Solche Reaktionen, die als Ringschluß und Ringöffnung stattfinden können, sind im Bruttoablauf mit der Überführung einer σ - in eine π -Bindung oder umgekehrt verbunden. Bei Betrachtung der Konfiguration an den sp^3 -Zentren der Ringe bzw. den terminalen sp^2 -Kohlenstoffatomen des offenkettigen Polyens lassen sich zwei sterische Möglichkeiten für Ringöffnung bzw. Ringschluß vorhersehen.



Die Regeln der Erhaltung der Orbitalsymmetrie für konzertierte Reaktionen von WOODWARD und HOFFMANN (Lit. 20, 21) sagen für thermische elektrocyclische Reaktionen für $k = 4q + 2$ einen disrotatorischen und für $k = 4q$ ($q = 0, 1, 2, \dots$) einen conrotatorischen Ablauf voraus. Ist bei photochemischen Reaktionen der S_1 -Zustand beteiligt, gilt das umgekehrte.

Dies sei am Beispiel der electrocyclischen Ringöffnung des Cyclopropylanions zum Allylanion erläutert. Für 1,3-disubstituierte Allylanionen lassen sich drei Stereoisomere aufzeichnen: endo,endo-, exo,exo- und endo,exo-Form. Aus der disrotatorischen Ringöffnung eines cis-2,3-disubstituierten Cyclo-



Schema 1. Ringöffnung des Cyclopropylanions

propylianions gehen je nach Drehrichtung endo,endo- oder exo,exo-Anion hervor, die forthin cis-Allyl-anionen genannt seien. Bei der Conrotation entsteht dagegen das trans-konfigurierte Isomere. In Schema 1 wurden die π -Orbitale des Allylanions und die an der Reaktion beteiligten Orbitale des Cyclopropylanions nach steigender Energie angeordnet. Die 4 π -Elektronen des Allylanions besetzen die Molekülorbitale ψ_1 und ψ_2 ; diese 4 Elektronen finden sich in σ -Bindung und freiem Elektronenpaar des ringgeschlossenen Valenztautomeren wieder. Ordnet man den Wellenfunktionen die Symmetrierasse S (symmetrisch) oder A (antisymmetrisch) bezüglich des molekularen Symmetrieelements zu, kann man die Molekülorbitale von Edukt und Produkt gleicher Symmetrie, den Regeln entsprechend, miteinander korrelieren. Orbitalsymmetrie-erlaubt sind solche Prozesse, bei denen die im gleichen Molekülzustand (S_0 oder S_1) besetzten MOs von Edukt und Produkt lückenlos korreliert sind. Das findet sich hier, entsprechend der Vorhersage für $k = 4$, bei Conrotation erfüllt. Für einen photochemischen Prozeß kann man dagegen Disrotation erwarten.

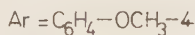
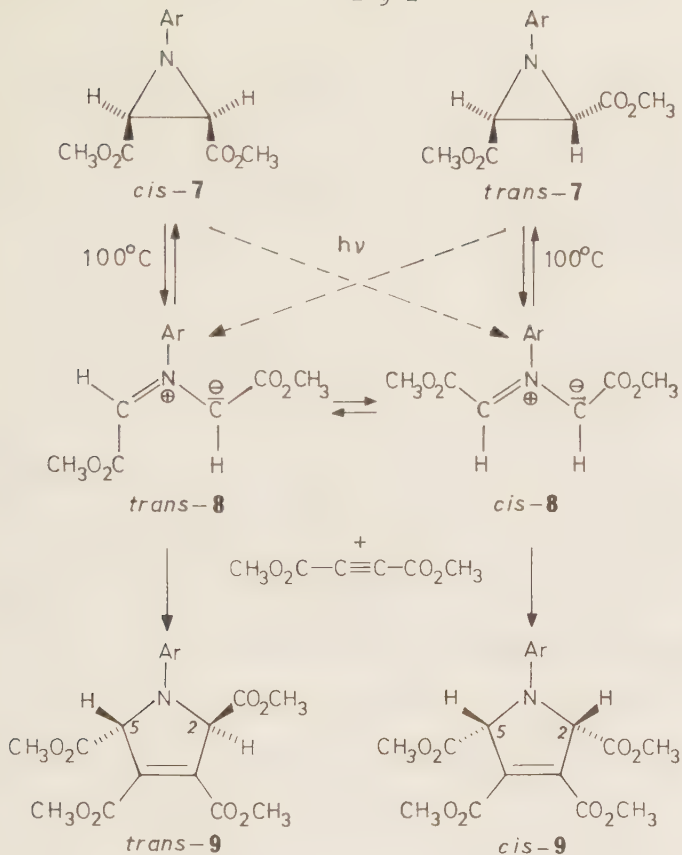
Zum gleichen Resultat kommt DEWAR (Lit. 22) mit seinem Modell der "Aromatizität" oder "Antiaromatizität" des Übergangszustandes, das auf Überlegungen von EVANS (Lit. 23) aufbaut. Es handelt sich um weitgehend äquivalente Modelle.

2. Sterischer Ablauf der Aziridin-Ringöffnung

Während es bis heute überzeugender experimenteller Belege für den sterischen Ablauf der Cyclopropyl-anion-Ringöffnung ermangelt (Lit. 24), beschrieben HUISGEN, SCHEER und HUBER 1967 die erste Verifi=

kation für das isoelektronische Aziridin-System (Lit. 25). Erhitzte man 1(4-Methoxyphenyl)-aziridin-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (7) in Gegenwart von Acetylendicarbonsäureester auf 100°C, wurden die 3-Pyrroline 9 isoliert. Dies läßt sich zwanglos mit einem Gleichgewicht zwischen Aziridin und valenztautomerem Azomethin-ylid 8 erklären, aus dem heraus 8 mit dem Dipolarophil abreagiert. Der Übergang von 7 nach 8 ist als elektrocyclische Ringöffnung, der von 8 nach 7 als elektrocyclischer Ringschluß zu verstehen.

Die Zuweisung von trans- bzw. cis-Konfiguration zu den 3-Pyrrolinen 9 gründet sich auf NMR-Kriterien, die an Modellen gesichert wurden. Die Umsetzung des cis-7 mit Acetylendicarbonester führte zum Pyrrolin trans-9, was mit conrotatorischer Ringöffnung von cis-7 zum Azomethin-ylid trans-8 erklärt wird. Dessen konzertierte Cycloaddition an Acetylendicarbonester ist mit Konfigurationserhaltung im 1,3-Dipol verbunden, führt also zwangsläufig zu trans-9. Gleichfalls stereospezifisch innerhalb der 1% NMR-Nachweisgrenze verläuft die Reaktion des trans-7 über cis-8 mit dem Dipolarophil unter Bildung von cis-9.



Schema 2

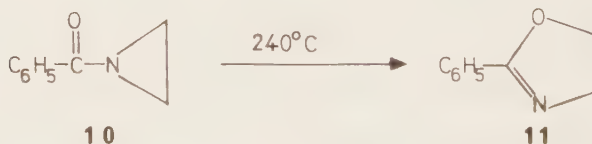
Führte man die Reaktion photochemisch durch, wurden die für eine Disrotation zu erwartenden Azomethin-ylide mit dem Dipolarophil abgefangen. Lediglich beim Ablauf über cis-8 trat eine photochemische Störreaktion auf (Lit. 25). Daß der Nachweis der Stereospezifität nur mit hochaktiven Dipolarophilen (Tetracyanäthylen, Acetylendicarbonester) gelang, schränkt nicht die Voraussagen ein, sondern geht auf die in Schema 2 angegebene Isomerisierungsmöglichkeit der Azomethin-ylide 8 zurück (Lit. 26). Nur dann ist Stereospezifität zu erwarten, wenn

die Energiebarriere zwischen trans-8 und cis-8 merklich höher ist als die freie Aktivierungsenthalpie der Cycloaddition.

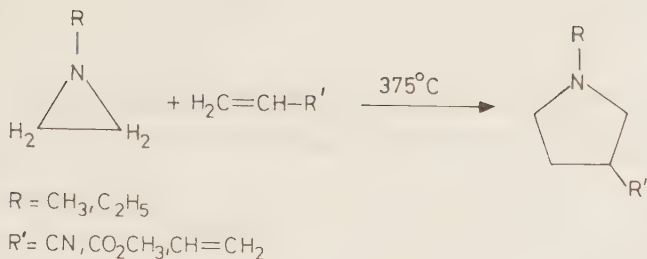
Welche Strukturabhängigkeit zeigt die neue elektrocyclische Ringöffnung der Aziridine ?

C. Strukturelle Voraussetzungen der elektrocyclischen Ringöffnung der Aziridine

Thermische Umlagerungen in der Aziridin-Reihe unter Öffnung der CN-Bindung sind lange bekannt. GABRIEL fand die Umlagerung des N-Acylaziridins 10 zum 2-Oxazolin 11 (Lit. 27). Die CN-Ringöffnung unter elektrophiler Katalyse gehört zu den klassischen Reaktionen des Äthylenimin-Systems (Lit. 28).



Die 1,2-Bindungsöffnung konkurriert zuweilen mit der 2,3-Ring= Öffnung, die aber auch bei N-Aroylaziridinen nicht auszuschlies= sen ist (Lit. 29), wenn die Ladung des Azomethin-ylids gut stabilisiert werden kann. Am Stickstoff unsubstituierte Azi= ridine lassen sich meist nicht auf ihre Additionsfähigkeit an ungesättigte Systeme untersuchen, da sie sich leicht an elektro= phile Mehrfachbindungssysteme anlagern. Bei N-Alkyl-aziridinen läßt sich nur durch geeignete Substitutionsmuster unterscheiden, ob CN- oder CC-Ringöffnung vorausging (Lit. 30). Bei Verwendung

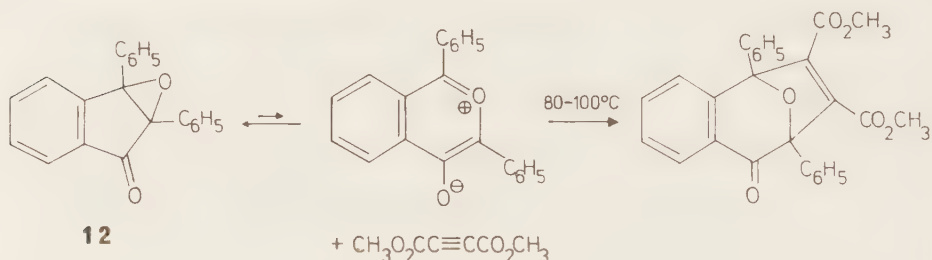


von Olefinen ohne elektronenziehende Gruppe fand FREMY den Substituenten R' in der 2-Position des Pyrrolidins, was mit formaler Einschlebung in die CC- oder CN-Bindung des Aziridins vereinbar ist. Sicher wurde eine CC-Ringöffnung bei 180°C für den 1-Phenyl-aziridin-2-carbonsäuremethylester nachgewiesen (Lit. 17). Cycloadditionen unter CC-Bindungsspaltung im Temperaturbereich von 80 bis 120°C wurden inzwischen für zahlreiche Aziridine erarbeitet, die in 2- und 3-Position durch Phenyl- (Lit. 11,18), Benzoyl- (Lit. 31,32,33), Ester- (Lit. 24,34,35), Cyan- (Lit. 36) oder Thienyl- Gruppe (Lit. 37) substituiert sind. Die negative Ladung des Allylanions verteilt sich über die terminalen Zentren des Azomethin-ylids. Daher erleichtern elektronenziehende Substituenten in 2- und 3-Stellung des Aziridins die Bildung des Azomethin-ylids. TEXIER und CARRIÉ fanden, daß 1,2-Diaryl-aziridin-3,3-dicarbonsäureester bereits bei Raumtemperatur mit ihren Valenztautomeren im Gleichgewicht stehen (Lit. 16).

Für die Cycloaddition scheinen sich elektronenarme Dipolarophile besser zu eignen als elektronenreiche (Lit. 25); allerdings wurden Enoläther und Enamine nicht in die vergleichende Untersuchung einbezogen.

D. Verwandte Systeme

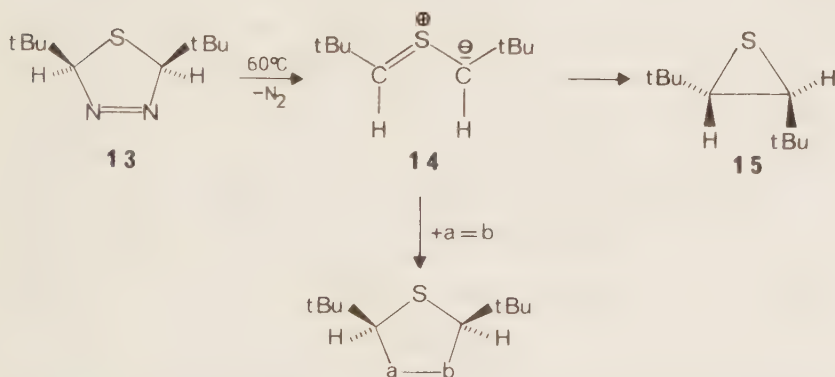
Auch mit substituierten Allyl-anionen wurden einige Cycloadditionen des Typs 3+2→5 beschrieben (Lit. 38), jedoch scheint die Reaktion von eng begrenztem Anwendungsbereich zu sein. Vermutlich handelt es sich nicht um eine Mehrzentren-Cycloaddition, sondern um einen zweistufigen, mit nucleophiler Addition startenden Prozeß.



Am Oxiran-System beobachteten erstmals ULLMANN und MILKS die Bildung eines Carbonyl-ylids aus dem 2,3-Diphenyl-indenon-2,3-oxid (12) (Lit. 39). Mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester und anderen Dipolarophilen reagierte 12 zu 1:1 Addukten ab (Lit. 40). Die Molekülstruktur erzwingt hier die thermisch symmetrie-verbotene Disrotation. LINN, WEBSTER und BENSON (Lit. 41) beobachteten Cycloadditionen des Tetracyanäthylenoxids unter CC-Ringöffnung; allerdings erlaubt dieses Modell keinen Nachweis des sterischen Ablaufs der Ringöffnung. HUISGEN, DAHMEN, HAMBERGER und MARKOWSKI wiesen am α -Cyanstilbenoxid die bevorzugt conrotatorische thermische Ring-

Öffnung zu Carbonyl-yliden nach (Lit. 42, 43). Allerdings konkurriert beim α -Cyan-cis-stilbenoxid bereits die disrotatorische Ringöffnung zum thermodynamisch begünstigten Carbonyl-ylid mit der conrotatorischen zum energetisch benachteiligten Carbonyl-ylid.

Alkylsubstituierte Thiocarbonyl-ylide 14 wurden von KELLOG et al. durch Thermolyse der 3-1,3,4-Thiadiazoline 13 erhalten. Diese ließen sich stereospezifisch mit reaktiven Dipolarophilen abfangen oder schlossen conrotatorisch den Ring zum Thiiran 15 (Lit. 44).

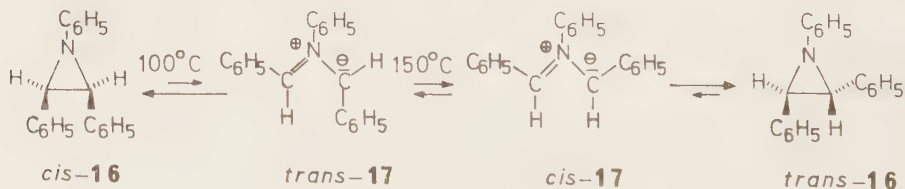


E. Zielsetzung der eigenen Arbeit

HEINE, PEAVY und DURBETAKI (Lit. 18) untersuchten Cycloadditionen des 1,2,3-Triphenylaziridins, dessen Konfiguration unbekannt war, an acetylenische und olefinische Dipolarophile. Sie erhielten 3-Pyrroline und Pyrrolidine ungesicherter Konfiguration. HALL und HUISGEN (Lit. 45) gelang es, die Konfiguration einiger Cyclo=

addukte eindeutig zu klären. Sie ordneten daraufhin unter Zugrundelegung einer conrotatorischen Ringöffnung dem Aziridin die Struktur des cis-1,2,3-Triphenylaziridins (cis-16) zu.

Nach Erhitzen auf 150°C wurde trans-16 indirekt über die Addukt-bildung nachgewiesen (Lit. 42). Zur endgültigen Sicherung der Con-rotation war ein unabhängiger Konfigurationsbeweis für die isomeren Aziridine erforderlich. Auch die Frage einer Grenze der Stereospezi-fität war ungeklärt. Damit wurde auch die Höhe der Isomerisierungsschwelle angesprochen. Schließlich galt es, die qualitativen Abschät-zungen des Einflusses von Substituenten auf die Ringöffnungs-Ge-schwindigkeitskonstante der Aziridine durch Messungen an unter-schiedlich substituierten Systemen zu präzisieren.



II. Darstellung und Cycloaddukte einiger phenylierter Aziridine

A. cis- und trans-1,2,3-Triphenylaziridin

TAYLOR, OWEN und WHITTAKER isolierten das Aziridin cis-16 im Jahre 1938 (Lit. 46). Sie halogenierten 2-Anilino-1,2-diphenyl-äthanol (18), dem später LUTZ, FRECK und MURPHY (Lit. 47) die

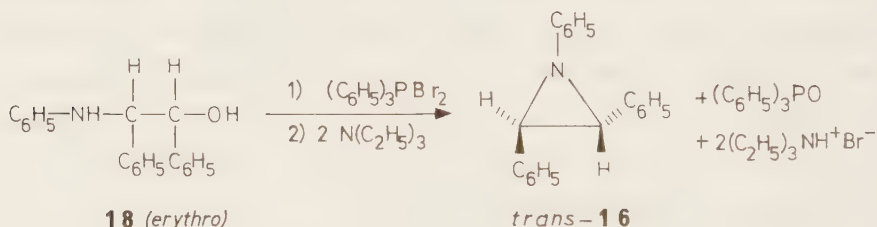
erythro-Konfiguration zuwiesen, mit Phosphorpentachlorid. Mit kaltem, alkoholischem Kaliumcarbonat erhielten sie aus dem Hydrochlorid das 2-Anilino-1-chlor-1,2-diphenyl-äthan, das in siedendem Alkohol mit Kaliumcarbonat zu cis-16 cyclisiert wurde. Im hiesigen Laboratorium erwies es sich als günstiger, gleich das Hydrochlorid mit alkoholischer Kalilauge zum Aziridin umzusetzen. Dessen damals unbekannte Konfiguration wird weiter unten gesichert.

1. trans-1,2,3-Triphenylaziridin

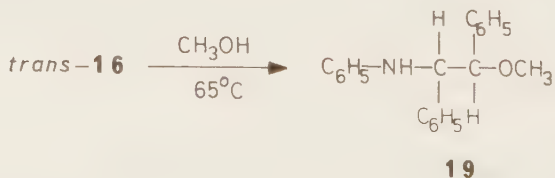
cis-16 setzte sich bei 60-stündigem Erhitzen auf 150°C in Mesitylen mit trans-16 ins Gleichgewicht. Die NMR-Singulets der Ringprotonen von cis- und trans-16 sind zur quantitativen Analyse geeignet. Der trans-Anteil von ca. 22% ließ sich durch Teilkristallisation von cis-16 aus Petroläther auf ungefähr 50% erhöhen. Säulenchromatographie an basischem oder neutralem Aluminiumoxid und Elution mit Benzol lieferte weiteres cis-16. Anschließend wurde mit Äther trans-16 eluiert, von dem man durch Kristallisation aus kaltem Äthanol 13% isolierte. Die geringe Gleichgewichtskonzentration des trans-Isomeren legte die Suche nach einem günstigeren Verfahren nahe.

OKADA, ICHIMURA und SUDO (Lit. 48) cyclisierten N-Alkyl-1-aryl- oder -alkyl- β -aminoalkohole mit Triphenylphosphindibromid/Triäthylamin und zeigten dabei am threo- und erythro-Ephedrin, daß die Reaktion unter einmaliger Walden-Umkehr abläuft. Entsprechend ließ ich auf 18 unter Eiskühlung Triphenylphosphindibromid in

Acetonitril und anschließend Triäthylamin einwirken und gelangte so in eine andere sterische Reihe als mit der basen-katalysierten Cyclisierung nach Einwirkung von Phosphorpentachlorid. Aus der heterogenen Reaktionsmischung isolierte man trans-16 in 38% Ausbeute.



Das Aziridin cis-16 ist ohne Schwierigkeiten aus siedendem Äthanol umkristallisierbar. Erst unter Säurekatalyse erfolgt nucleophiler Angriff unter CN-Bindungsöffnung, wie die Umsetzung mit Acetat- ionen in Eisessig zum 2-Anilino-1,2-diphenyl-äthanol-essigsäure- ester lehrte. Dagegen erlitt trans-16 bereits in siedendem Metha= nol quantitativ eine Ringöffnung zu 1,2-Diphenyl-1-methoxy-2- anilino-äthan (19). Infrarot- und Kernresonanz-spektrum zeigten ein NH-Signal, das nach Deuterierung mit D₂O verschwand.

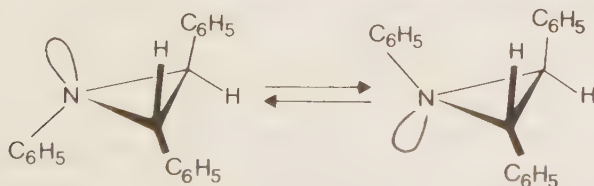


2. Konfigurationszuordnung

Die von HALL und HUISGEN (Lit. 45) getroffene Konfigurationszu= ordnung beruhte auf der Annahme einer Adduktbildung nach conro=

tatorischer Ringöffnung. Da aber gerade letztere bewiesen werden sollte, war die Strukturzuordnung zu erhärten.

Das NMR-Spektrum in Benzol zeigte für die 2,3-Protonen des trans-16 ein Singulett bei τ 6.46 und für die des cis-16 bei 6.66, während man in CDCl_3 τ 6.46 für beide Isomeren fand. Dies erlaubt keine Aussage über die Konfiguration, da zahlreiche Fälle bekannt sind, in denen eine trans-vic. Phenylgruppe zur größeren Tieffeldverschiebung führt. Aussagekräftiger sind hier die Kopplungen. Aziridine (Lit. 49) schließen sich den meisten Ringverbindungen darin an, daß cis-vicinale Kopplungskonstanten größer sind als trans-vicinale. Aber nur in unsymmetrisch substituierten Aziridinen lassen sich Kopplungen direkt bestimmen. Eine Asymmetrie wird in cis- und trans-16 durch den Gehalt am natürlichen ^{13}C -Isotop in den Positionen 2 und 3 hervorgerufen. Wie in anderen Fällen (Lit. 50) kann daher $J_{2,3}$ aus den ^{13}C -H-Satelliten ermittelt werden. Im Spektrum von trans-16 finden sich in Deuteriochloroform zwei Dubletts im Abstand von 84 Hz symmetrisch zum Hauptsignal bei τ 6.46 mit $J_{2,3} = 3.2$ Hz und ähnlich in dem von cis-16 im Abstand von 81 Hz und $J_{2,3} = 6.0$ Hz. Unter Annahme der größeren cis-Kopplung bestätigt dies die getroffene Zuordnung.



Schema 3

Die Asymmetrie, die für eine Aufspaltung des A_2 - in ein AB-System notwendig ist, läßt sich noch auf einem anderen Weg erzwingen. Die erhöhte Inversionsbarriere des Ringstickstoffs in N-Chloraziridinen führt dazu, daß deren Ringprotonen bei Raumtemperatur zwei Signale im Kernresonanzspektrum zeigen. (Lit. 51). Bei N-Arylaziridinen ist dagegen die Inversionsschwelle des Äthylenimins selbst infolge Anilin-mesomerie noch vermindert (Schema 3). Es bedurfte des Abkühlens in Schwefelkohlenstoff auf $-117 \pm 5^\circ\text{C}$, um die Inversion soweit einzufrieren, daß es zur Aufspaltung des Signals von trans-16 bei τ 6.70 kommt (Abb. 1).

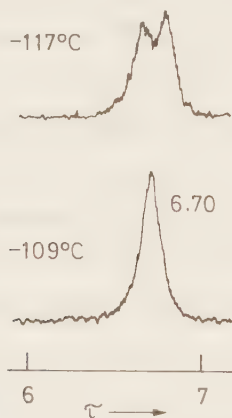


Abb.1. Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektren (Ausschnitt) von trans-1,2,3-Triphenylaziridin (trans-16) in CS_2 bei 60 MHz mit TMS als internem Standard

Aus der Differenz der chemischen Verschiebungen von ca. 8.5 Hz errechnet sich als Näherungslösung mit Gl. (1) (Lit. 52) ein $\Delta G^\ddagger_{\text{C}}$ für die Inversionsschwelle mit $T_{\text{C}} = -115^\circ\text{C}$ von rund 8 kcal/mol.

Allerdings bedarf dieser Wert der Reserve, da die Auflösung bei - 117°C nicht ausreicht, um das Doppeldublett des AB-Spektrums mit $J_{A,B} = 3.2$ Hz sichtbar zu machen. Der Abstand der beiden Peaks bei - 117°C muß daher kleiner sein als $\Delta\nu$.

$$\Delta G_C^\ddagger = \frac{RT_C}{1000} \ln \frac{k_B}{h} \cdot \frac{T_C}{\pi \Delta\nu / \sqrt{2}} = \frac{4.57 T_C}{1000} (9.97 + \lg \frac{T_C}{\Delta\nu}) \text{ kcal/mol} \quad (1)$$

k_B = Boltzmann-Konstante ; h = Planck'sches Wirkungsquantum

Koaleszenztemperatur T_C in K

$\Delta\nu$ = Differenz der chemischen Verschiebungen

Es war nicht möglich, mit der Meßtemperatur tiefer zu gehen, da die Löslichkeit der Substanz nicht ausreichte. KURLAND, RUBIN und WISE gaben an, daß für AB-Systeme $\Delta\nu$ in Gl.(1) durch den Ausdruck $\sqrt{\Delta\nu^2 + 6J^2}$ zu ersetzen ist (Lit. 53). Diese Korrektur bleibt aber bei Werten von 3 Hz für die trans-Kopplung in Aziridinen innerhalb der Fehlergrenze, die der Bestimmung der freien Aktivierungsenthalpie aus der Koaleszenztemperatur anhaftet. Tieftemperaturspektren von cis-16 zeigen keine Aufspaltung. Hier enthält das Gleichgewicht wohl praktisch nur die Konformation mit trans-N-Phenyl.

Die gleiche Unsymmetrie läßt sich auch durch Viertsubstitution am Stickstoff erzeugen. Die Komplexbildung mit Boran (Lit. 54) erwies sich hierbei als gangbarer Weg, während Versuche mit Bortrifluorid oder Methyljodid nicht zum Erfolg führten. Mit Bortrifluorid trat Reaktion zu undefinierten Substanzen ein; cis-16 reagierte mit Methyljodid in Acetonitril bei Raumtemperatur nicht, während trans-16 kein definiertes Produkt erbrachte.

Das Aziridin trans-16 ergab bei Raumtemperatur mit Diboran in Äther 88% eines kristallinen 1:1-Komplexes. Sein Kernresonanzspektrum in CDCl_3 (Abb.2) zeigt ein AB-System für die Ringprotonen bei τ 5.28 und 5.46 mit $J_{2,3} = 6.5 \text{ Hz}$; die Kopplungskonstante ist also größer als bei trans-16 selbst. Das stärker tieffeldverschobene Ringproton wurde als *cis-vic.* zur 1-Phenylgruppe angenommen. Cis-16 konnte nicht mit Diboran komplexiert werden, was vielleicht sterische Gründe hat.

Alle Versuche bestätigten somit die Zuordnung. Die Stereospezifität der Cycloaddition erlaubt jetzt eine eindeutige Aussage über die Conrotation beim Ringöffnungsprozeß.

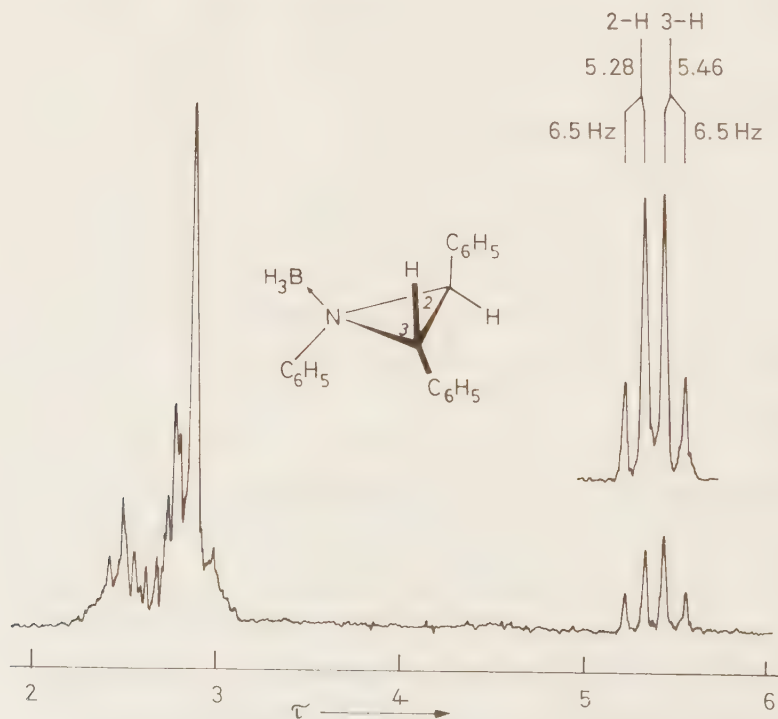


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum des 1-Borano-1r,2t,3c-triphenyl-aziridins in CDCl_3 bei 60 MHz mit TMS als internem Standard

3. Addukte des Acetylendicarbonsäureesters

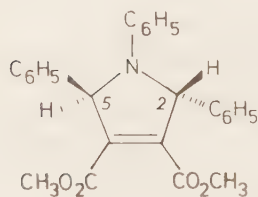
a. Thermische Adduktbildung

Das Addukt von cis-16 mit Acetylendicarbonsäure-diäthylester wurde bereits von HEINE et al. (Lit. 55) "quantitativ" erhalten. Versuche in München mit cis- und trans-16 führten zur Isolierung der isomeren 1,2,5-Triphenyl-3-pyrrolin-3,4-dicarbonsäure-dimethylester 20 und 21 (Lit. 56).

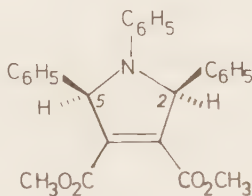
Bei der Umsetzung des cis-16 mit 1.0 Äquiv. Acetylendicarbonsäure-dimethylester in siedendem Toluol wurden 92% 20 isoliert. 21 wurde zunächst aus der Reaktion einer Gleichgewichtsmischung von cis- und trans-16 isoliert und charakterisiert. Ein Versuch mit reinem trans-16 und 2 Äquiv. Acetylendicarbonester in siedendem Toluol zeigte die stereospezifische Bildung von 21 in 99% Ausbeute (NMR-Analyse mit Standard). Führt man die Umsetzungen mit 2.4 Äquivalenten bei 100°C ohne Lösungsmittel im Einschlußrohr unter N₂-Atmosphäre aus, wurde NMR-spektroskopisch die stereospezifische Reaktion zu 20 bzw. 21 zu 95% nachgewiesen; eine wechselseitige Verunreinigung war im Rahmen der NMR-Nachweisgrenze nicht erkennbar. Bei diesen Versuchen ohne Luftausschluß durchgeführt wurden Gemische mit einer dritten Substanz 22 erhalten. Die Verbindung 22 entstand zu 97% aus cis-16 und zu 93% aus trans-16 mit Acetylendicarbonester bei ungehinderter Luftzufuhr.

Bei 22 handelt es sich um den 1,2,5-Triphenylpyrrol-3,4-dicarbonsäure-ester, der auch aus 21 mit Chloranil zu 92% zugänglich war. Außer dem Ester-Singulett bei τ 6.28 weist 22 nur aromatische H

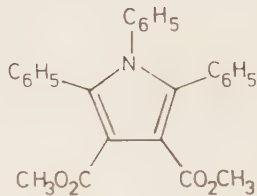
auf. Eine ähnliche Autoxidation wurde bei Reaktionen des 1-Benzoyl-2-phenylaziridins beschrieben (Lit. 19,33).



20



21



22

Die konfigurative Zuordnung obiger Addukte ergab sich aus der Tieffeldverschiebung der 2,5-Methinprotonen in 20 (τ 3.75 in CDCl_3) gegenüber 21 (τ 4.17 in CDCl_3) aufgrund des entschirmenden Effektes der cis-ständigen Phenylgruppe quer über den Ring (Lit. 56). Die Analyse der Norbornen-Addukte des cis- und trans-2,3-Diphenyl-1-p-methoxyphenyl-aziridins sicherte dieses Kriterium (Lit. 56). Alle thermischen Versuche mit Acetylenedicarbonester zeigten die ausschließliche Bildung des Addukts, das bei conrotatorischer Ringöffnung des Aziridins zu erwarten war.

b. Photochemische Cycloaddition

Bestrahlte man in einer Quarzapparatur Dioxanlösungen von cis-16 und 5 Äquiv. Acetylendicarbonsäure-dimethylester bei 12°C mit einer Hochdruck-Quecksilberlampe, wurden nach 21 h im NMR-Spektrum 20 und 21 im Verhältnis 40 : 60 neben 22 nachgewiesen. Nach präparativer Schichtchromatographie kristallisierten 59% des Ge-

misches aus 20 und 21 sowie 12% 22. Trans-16 ergab unter diesen Bedingungen 20 und 22 im Verhältnis von 65 zu 35; vermutlich war die Lösung nicht ausreichend entgast. Die für die Aziridin-Photolyse zu erwartende Disrotation ist also für trans-16 gesichert. Bei der Umsetzung von cis-16 entstand mit hohem Anteil auch das "falsche" Addukt 20. Eine nachträgliche photochemische Isomerisierung 21 → 20 wurde durch einen Kontrollversuch ausgeschlossen.

Es sei an die ähnlichen Verhältnisse bei der Photolyse der Aziridin-dicarbonsäureester cis-7 und trans-7 erinnert (Lit. 25). Nur trans-7 lieferte stereospezifisch trans-9, dagegen war das cis-9 aus cis-7 mit 29 - 47% trans-7, je nach Konzentration des Acetylen-dicarbonsäureesters, verunreinigt. Die thermischen Cycloadditionen von cis- und trans-7 in Gegenwart der gleichen Dipolarophil-Konzentration waren stereospezifisch. Es verbleiben drei Möglichkeiten zur Erklärung der mangelnden Stereospezifität von cis-7 und cis-16:

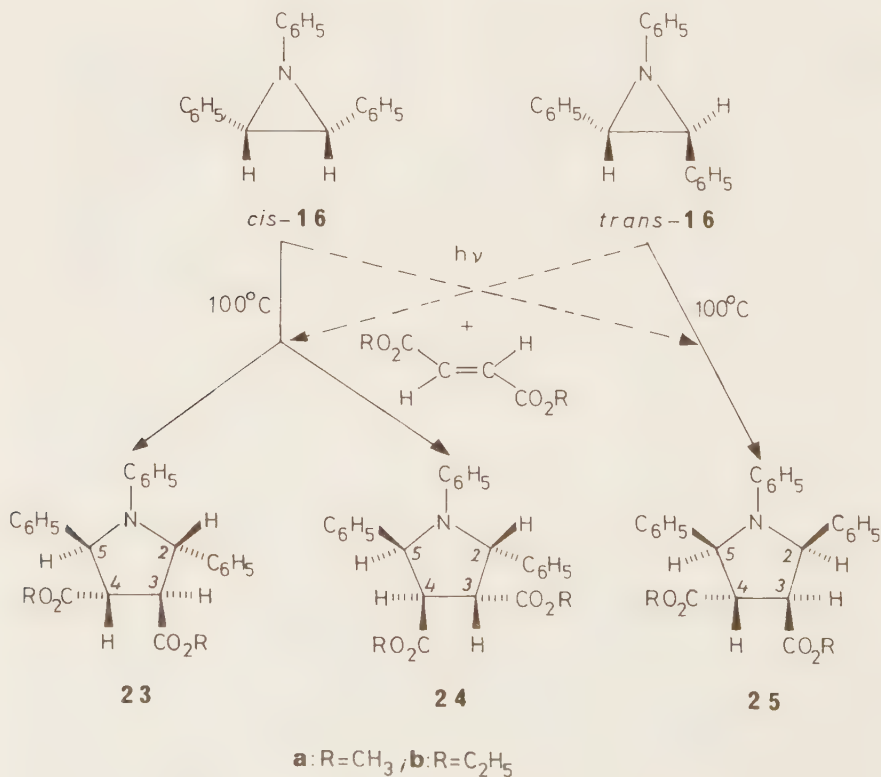
- a. Photoisomerisierung des cis-Azomethin-ylids zum trans-Isomeren;
- b. cis,trans-Isomerisierung der Aziridine, die nicht über die Stufe der Azomethin-ylide führt;
- c. schnellere Ringschlußreaktion von cis-8 bzw. cis-17 als Cycloaddition, so daß trans-7 bzw. trans-16 entsteht, das dann zum "falschen" Addukt photochemisch abreagiert;
- d. teilweise conrotatorische Photolyse der cis-Aziridine.

Wir kommen weiter unten auf die Frage zurück.

3. Addukte des Fumarsäureesters

a. Thermische Bildung und Konfigurationszuweisung

Die Umsetzungen der Aziridine cis- und trans-16 mit Fumarsäure= ester ließen die Addukte 23 - 25 erwarten. HEINE et al. (Lit. 55) gelangten mit Diäthylfumarat zu einem Addukt, dessen Eigenschaften 23b entsprechen, das aber strukturell nicht geklärt wurde. HALL



(Lit. 45) wiederholte im Münchener Laboratorium die Umsetzung und erhielt bei der Reaktion mit 1.2 Äquiv. Fumarsäure-diäthylester zu 97% ein 81:19 - Gemisch aus 23b und 24b.

Cis-16 mit 1.0 Äquiv. Fumarsäure-dimethylester in siedendem Toluol umgesetzt, ergab in 89% Ausbeute eine 73:27-Mischung aus 23a und 24a (Lit. 45). 25a entstand als einziges Addukt zu 77% (NMR-Analyse) aus trans-16 und Fumarsäure-dimethylester unter denselben Bedingungen.

Worauf läßt sich die Zuordnung der Addukte stützen ? 23 und 24 enthalten eine zweizählige Symmetrieachse, die die 2- und 5- bzw.

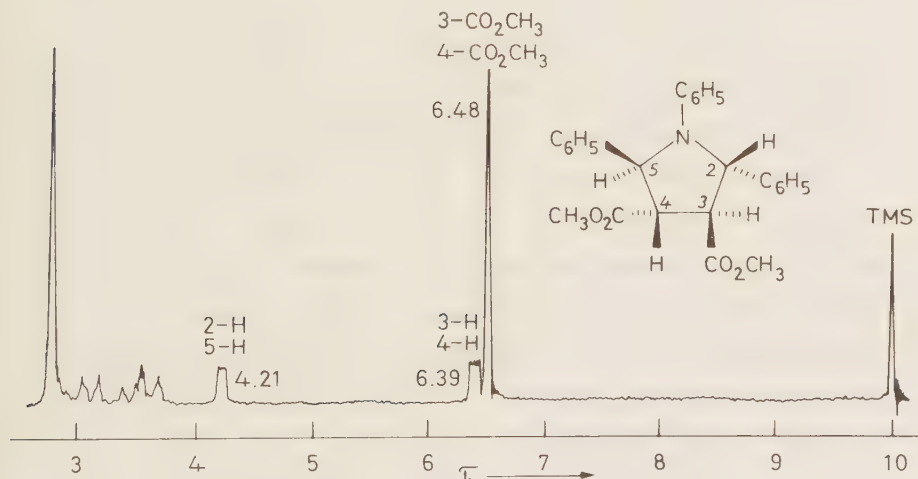


Abb. 3. ^1H -NMR-Spektrum des 1,2t,5c-Triphenyl-pyrrolidin-3r,4t-dicarbonsäure-dimethylesters (23a) bei 60 MHz in CDCl_3 mit TMS als internem Standard

3- und 4-ständigen Gruppen paarweise identisch macht; 23 ist das all-trans, 24 das cis,trans,cis-Isomere. 25 dagegen besitzt kein Symmetrieelement und sollte daher unterschiedliche chemische Verschiebungen für die Protonensignale beider Molekülhälften aufweisen. In 23 und 24 bilden die Ringprotonen ein AA'XX'-System, dagegen in 25 ein ABXY-System.

An 3-Pyrazolinen und 3-Isoxazolinen wurde gezeigt, daß trans-vic.-Phenyl eine stärkere Tieffeldverschiebung der Ringwasserstoffe hervorruft als cis-vic.-Phenyl (Lit. 57). Gleiches gilt, wenn auch oft weniger signifikant, für gesättigte Fünfring-Systeme, die größere konformative Flexibilität besitzen (Lit. 57). Die 3,4-Protonen sollten deshalb in 24a einen niedrigeren τ -Wert aufweisen als in 23a. In Abb. 3-7 sind die NMR-Spektren von 23a, 24a und 25a sowie fünffach gedehnte Ausschnitte der Ringprotonensignale dargestellt. Die Symmetrie-Kriterien der Zuordnung können leicht erkannt werden. Die Tieffeldverschiebung der 2,5-Protonen in 23a, verglichen mit 24a, geht auf die stärkere Abschirmung durch cis-vic.-Estergruppen zurück. Estergruppen im Abschirmkegel cis-vicinalen Phenyls erscheinen bei höheren τ -Werten als trans-vicinale; das Singulett der beiden OCH₃ tritt bei 23a bei τ 6.48, bei 24a bei 6.57 auf. Der Unterschied ist hier sogar überraschend gering.

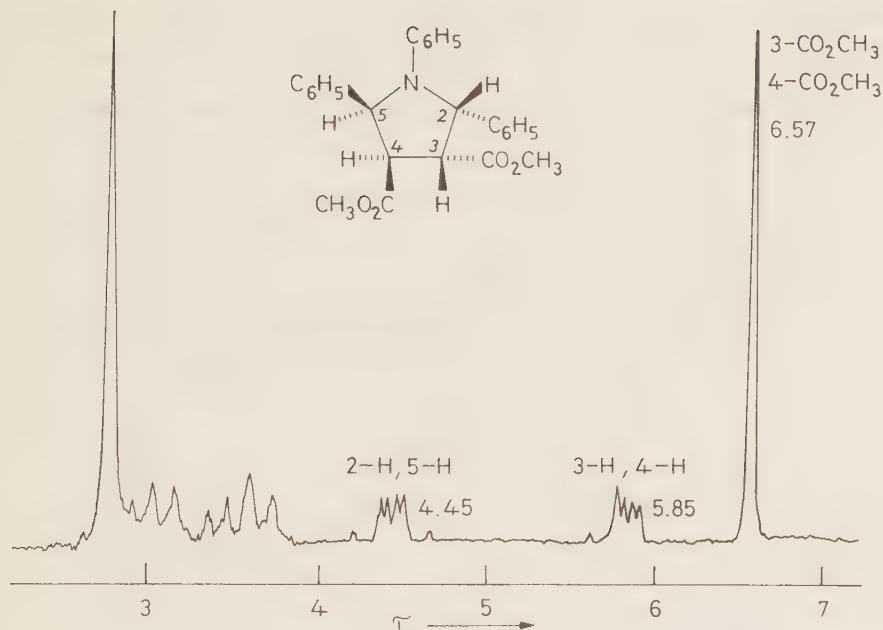


Abb. 4. ^1H -NMR-Spektrum des 1,2c,5t-Triphenyl-pyrrolidin-3r, 4t-dicarbonsäure-dimethylesters (24a) bei 60 MHz in CDCl_3 mit TMS als internem Standard

Weitere Hinweise ließen die Kopplungskonstanten erwarten. Diese wurden aus den gedehnten AA'XX'-Teilen von 23 und 24 mit den in der Literatur angegebenen Beziehungen (Lit. 58) berechnet; das iterative Rechenprogramm LAME ^{+) (Lit. 59) gestattete die Simulation der AA'XX'-Spektren. Die Zuordnung der Ringprotonen in 25a ging von der Tieffeldverschiebung des 3-H durch das trans-vic. 2-Phenyl aus. Als Anhaltspunkte für die Kopplungskonstanten dienten die Angaben von RIGGS über den AB-Teil von ABXY-Systemen. Aus den}

^{+) Herrn Dr. R. Knorr danke ich für die Überlassung des Programms und die Beratung im Umgang mit diesem und anderen Computerprogrammen.}

Abständen zwischen den Linien größter Intensität des Protons A bzw. B können die Summen der J_{AX} und J_{AY} bzw. J_{BX} und J_{BY} entnommen werden (Lit. 60). Auffallenderweise kommt dann für das

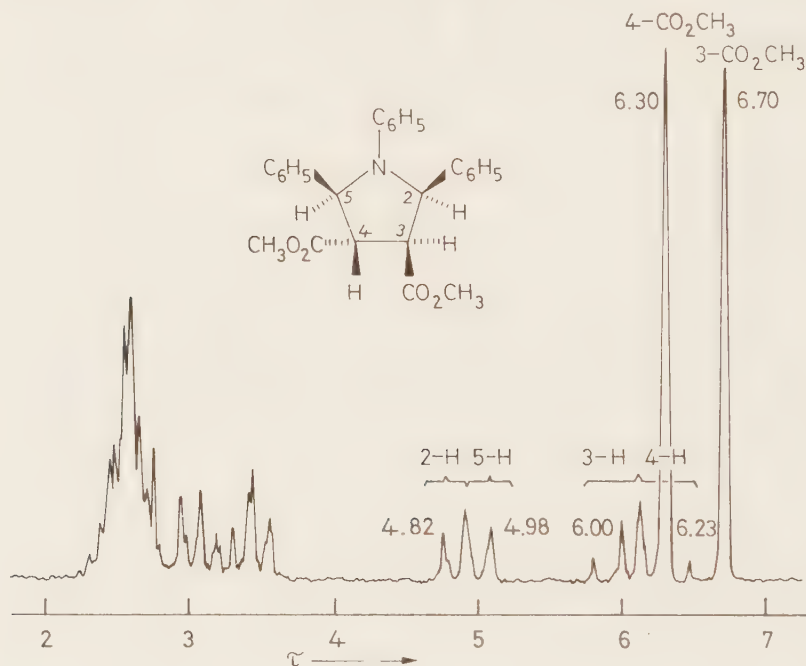


Abb. 5. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 1,2,5c-Triphenyl-pyrrolidin-3r,4t-dicarbonsäure-dimethylesters (25a) bei 60 MHz in CDCl_3 mit TMS als internem Standard

zur 4-Estergruppe cis-vic. 5-H nach Spektrumsimulation eine geringe Hochfeldverschiebung gegenüber 2-H heraus; die normalerweise stärkere Entschirmung durch die cis-vic.-Estergruppe hätte für 5-H das Gegenteil erwarten lassen. Die plane Lagerung des pentasubstituierten Ringsystems ist offensichtlich stark gestört, so daß sich die Substituenteneinflüsse verändern; dies erklärt denn auch, daß die

cis-Kopplung $J_{2,3}$ sogar etwas kleiner ist als die trans-Kopplung $J_{4,5}$. Eine alternative Signalzuordnung würde $\tau(3-H) > \tau(4-H)$ als Anomalie erscheinen lassen.

Die τ -Werte der Ringprotonen sowie die Kopplungskonstanten der Fumarsäureester und Maleinester-Addukte sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die Kopplungen sind allgemein nicht sehr charakteristisch, für flexible Fünfringsysteme eine bekannte Tatsache. In den

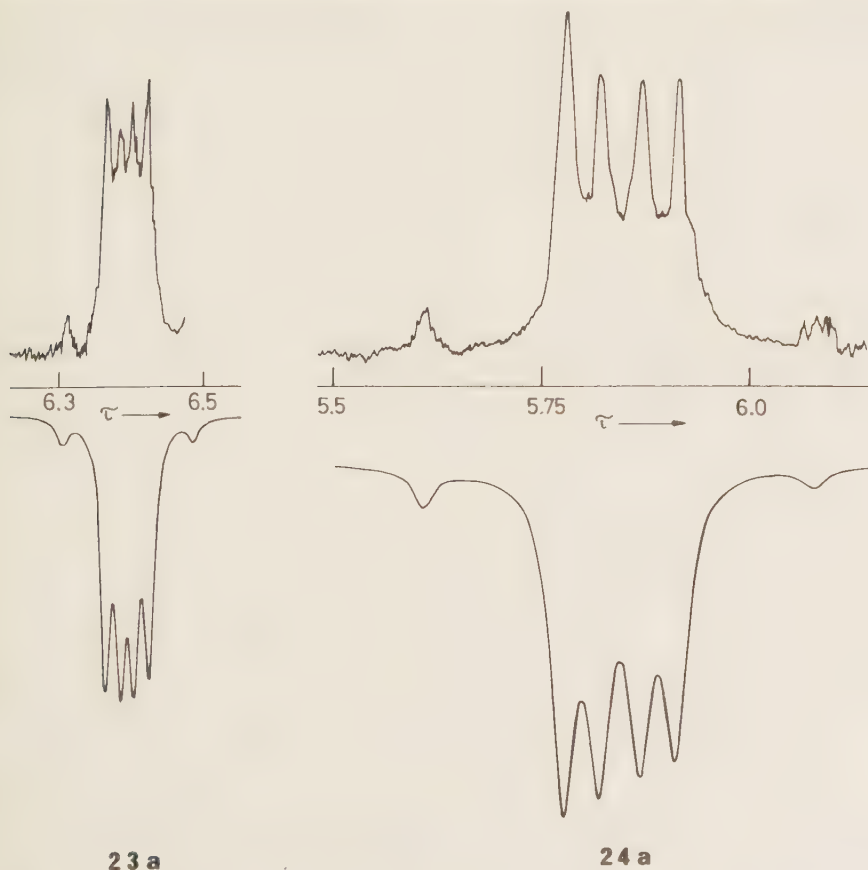


Abb. 6. XX'-Teile (3- und 4-H) des ^1H -NMR-Spektrums der Ringprotonen von 23a und 24a (60 MHz, CDCl_3 , sweep width 100 Hz), darunter die mit LAME berechneten Spektren

unterschiedlich populierte Konformationen bestimmen die Diederwinkel die Kopplungskonstanten. Darauf ist wohl zurückzuführen, daß in 24a und 24b die trans-Kopplung entgegen der Erwartung viel größer ist als die cis-Kopplung.

Die Darstellung der Addukte in Lösung erwies sich als vorteilhafter als ohne Solvens. Reaktionen in überschüssigem Dimethylfumarat bei 100°C erbrachten geringere Ausbeuten, ohne daß definierte Nebenprodukte isoliert wurden (Tab. 2). Alle Reaktionen verliefen innerhalb der NMR-spektroskopischen Nachweisgrenzen stereospezi-

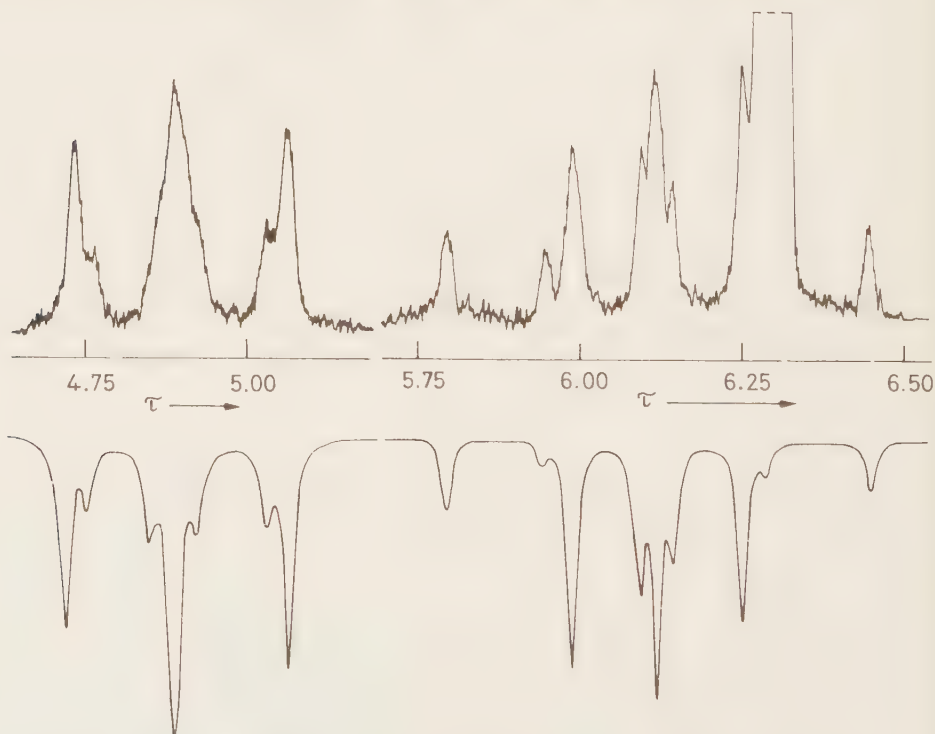


Abb. 7. AB (2,5-) und XY (3,4-Protonen)-Teil des ^1H -NMR-Spektrums der Ringprotonen von 25a (60 MHz, CDCl_3 , sweep width 100 Hz), da=runter das mit LAME simulierte Spektrum

fisch und ergaben die bei conrotatorischer Aziridin-Ringöffnung zu erwartenden Addukte. Der höhere prozentuale Anteil der all-trans Isomeren 23 gegenüber 24 erklärt sich am besten aus der sterisch günstigeren Anordnung der großen Substituenten.

b. Photochemische Versuche

Die photochemische Adduktbildung aus cis- und trans-16 mit Fumar=säuredimethylester in Dioxan führte zu Gemischen aller drei Pyrrolidine. Cis-16 ergab in 72% Ausbeute ein 67:17:16-Gemisch von 23a:24a:25a. Nur zu 16% wird somit das Produkt der Photodisrotation im Addukt festgelegt. Dieses Ergebnis spricht für Lösung c von Seite 18; d.h. die Ringschlußreaktion auf der Stufe des Azomethinylids verläuft hier rascher als die Cycloaddition mit Fumarester,

Tab. 1. Mit LAME berechnete chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Ringprotonen von 1,2,5-Triphenyl-pyrrolidin-3,4-dicarbonsäure-estern (Werte teilweise der Lit. 45 entnommen)

Addukt	2-H τ	5-H τ	3-H τ	4-H τ	$J_{2,3}$	$J_{3,4}$	$J_{4,5}$
<u>23a</u>	4.21	4.21	6.39	6.39	3.59 t	4.99 t	3.59 t
<u>23b</u>	4.23	4.23	6.42	6.42	3.74 t	4.00 t	3.74 t
<u>24a</u>	4.45	4.45	5.85	5.85	8.45 c	12.52 t	8.45 c
<u>24b</u>	4.44	4.44	5.86	5.86	8.35 c	12.63 t	8.35 c
<u>25a</u>	4.82	4.98	6.00	6.23	9.98 c	11.97 t	10.66 t
<u>25b</u>	4.86	5.05	6.0	6.3	9.2 c	----	8.7 ⁺ t
<u>26a</u>	4.08	4.35	6.11	6.58	7.42 c	7.35 c	7.28 t
<u>28a</u>	4.78	4.78	6.52	6.52	5.37 t	7.40 c	5.37 t

+) nicht berechnet

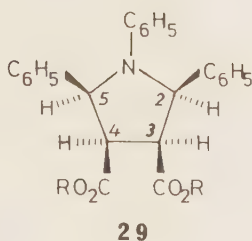
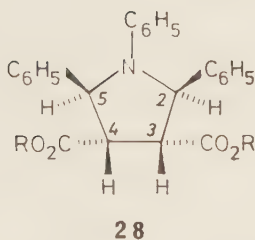
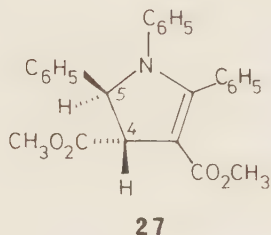
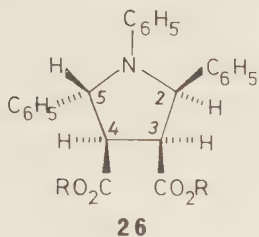
Tab. 2. Ausbeuten der Cycloaddukte aus cis- und trans-16 mit Fumarsäureester

Addukte	Ausbeuten		Adduktverhältnis
	(Ohne Solvens, 100°C)	(Toluol, 111°C)	
<u>23a</u> , <u>24a</u>	77% ⁺ , 61% ^o	89% ^{oa}	73 : 27 ⁺
<u>23b</u> , <u>24b</u>	90% ⁺	97% ^{oa}	81 : 19 ⁺
<u>25a</u>	64% ⁺	77% ⁺	
<u>25b</u>	98% ⁺	93% ^o , 96% ⁺	

o präparativ isoliert; + NMR-spektroskopisch; a Lit. 45

der geringere dipolarophile Aktivität besitzt als Acetylendicarbon-
ester. Bei der Reaktion des trans-16 betrug das Produkt-Verhältnis
46:26:28. Hier überwogen die für disrotatorische Ringöffnung zu er-
wartenden Addukte 23a und 24a. Dies deckt sich mit den Erfahrungen
über die thermischen Cycloadditionen der Azomethin-ylid-dicarbon-
ester 8; auch dort war cis-8 in der Cycloadditionsgeschwindigkeit
trans-8 unterlegen (Lit. 26).

4. Addukte des Maleinsäure-dimethyl- und -diäthylesters



a: R=CH₃; **b:** R=C₂H₅

Waren ausgehend von cis-16 bei der Umsetzung mit Fumarester zwei Cycloaddukte zu erwarten, so sollte Maleinester mit cis-16 das Cycloaddukt 26 und mit trans-16 die Addukte 28 und 29 ergeben.

HEINE et al. (Lit. 55) erhielten 26b zu 83%, als sie cis-16 mit 1.5 Äquiv. Maleinsäure-diäthylester in siedendem Toluol umsetzten. Sie ordneten dem Produkt allerdings aufgrund von $J_{2,3} \approx J_{4,5} \approx 8$ Hz die unzutreffende Struktur 24b - das ist ein Fumarester-Addukt ! - zu; die Bedeutung der Kopplungskonstanten als diagnostisches Kriterium wurde überschätzt, die C₂-Symmetrie von 24b nicht erkannt. HALL gewann 51% 26a aus cis-16 und 1.0 Äquiv. Maleinsäuredimethylester unter gleichen Bedingungen (Lit. 45).

In eigenen Versuchen wies die NMR-Analyse nach 24-stündigem Erhitzen von cis-16 mit 1.2 Äquiv. Dimethyl-maleinat auf 100°C auf 73% 26a. Wurde dabei nicht unter Luftausschluß gearbeitet, entstand in wechselndem Ausmaß das Nebenprodukt 27, das auch erhalten wurde, wenn man 26a bei ungehinderter Luftzufuhr 48 Stunden in der fast dreißigfachen Menge Maleinester auf 100°C erhitzte.

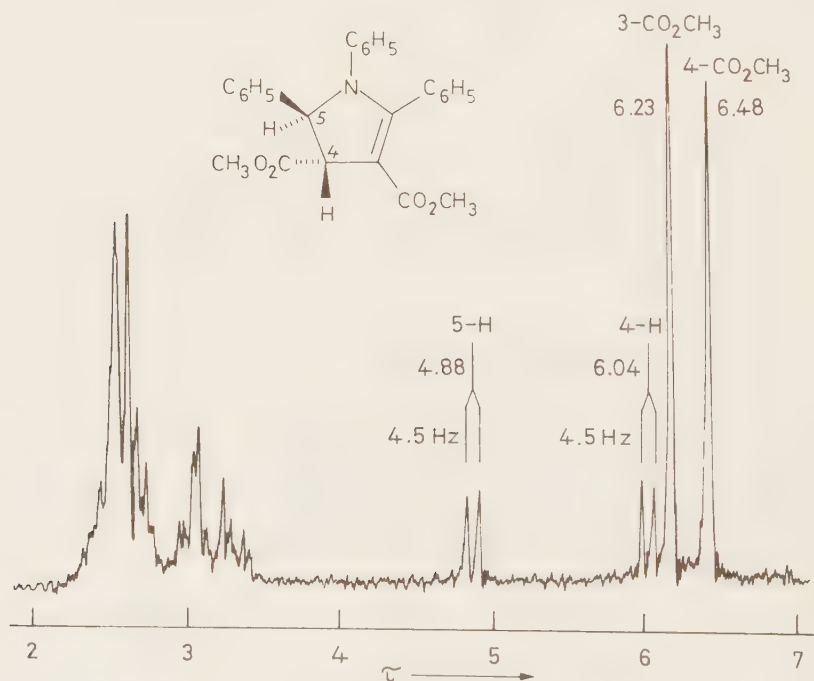


Abb. 8. ¹H-NMR-Spektrum des 1,2,5t-Triphenyl-2-pyrrolin-3,4r-dicarbonsäure-dimethylesters (27) bei 60 MHz in CDCl₃ mit TMS als internem Standard

Das Kernresonanzspektrum von 27 in Deuterochloroform (Abb. 8) zeigte ein AX-System mit J = 4.5 Hz und zwei Methyl-Singulets. Das IR-Spektrum in Kaliumbromid wies eine nicht-konjugierte Ester=

carbonyl-Bande bei 1739 cm^{-1} und eine konjugierte bei 1690 cm^{-1} für das 2-Pyrrolin 27 auf. Was legt die trans-Stellung von 4- und 5-H nahe ? Die Kopplungskonstante von 4.5 Hz spricht für eine trans-Stellung der Protonen, da die cis-Kopplung im sehr ähnlichen 1-Methyl-2,5t-diphenyl-2-pyrrolin-3,4r-dicarbonsäure-dimethylester 8.4 Hz (Lit. 61) beträgt. Anscheinend unterliegen die cis-ständigen Protonen 4 und 5 von 26a bevorzugt der Dehydrierung, d.h. die trans-ständigen Protonen 2 und 3 verbleiben im Molekül. Eine Bestätigung dieses Gedankenganges bot das Fehlen von 2-Pyrrolinen bei der Bildung von 28a; auch die Dehydrierung von 26a mit Chloranil führte nur zu 27.

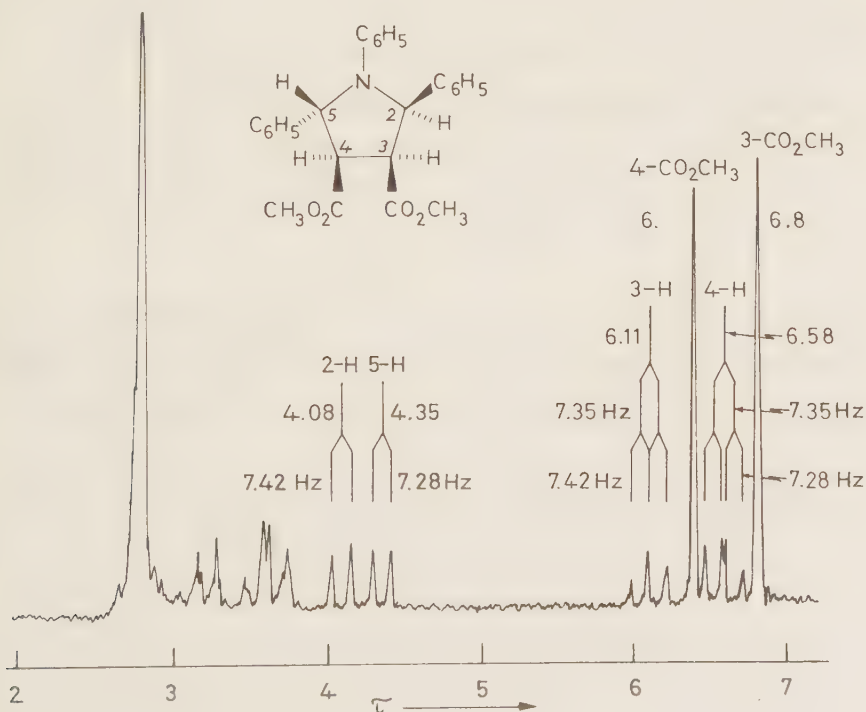


Abb. 9. ¹H-NMR-Spektrum des 1,2c,5t-Triphenyl-pyrrolidin-3r,4c-dicarbonsäure-dimethylesters (26a) bei 60 MHz in CDCl₃ mit TMS als internem Standard

Das Aziridin trans-16 reagierte mit Maleinester nur zu 28 ab; 28a wurde nach Cycloaddition mit 1.2 Äquiv. Dimethyl-maleinat in siedendem Toluol zu 75% isoliert. In Versuchen im 1:2-Verhältnis ohne Lösungsmittel gelang es, 28a und 28b NMR-spektroskopisch zu 78% nachzuweisen. Trotz der an sich geringeren Reaktivität der Maleinester, verglichen mit Fumarester, wurde in allen Fällen Stereospezifität beobachtet. Das Nichtauftreten von 29 ist wohl durch die Substituentenhäufung auf einer Seite der Ringebene zu erklären.

Wie wurde überhaupt zwischen 26 und 28 unterschieden ? Das Addukt 28 besitzt eine Symmetrieebene, die die Estermethylgruppen im NMR-Spektrum (Abb. 10) magnetisch äquivalent werden läßt. In 26a dagegen weisen die Estermethyl-Signale und alle Ringprotonen unterschiedliche chemische Verschiebungen auf, da die Verbindung chiral ist; in Abb. 9 und Tab. 1 finden sich die mit LAME berechneten τ - und J-Werte eingetragen.

Die Signalzuordnungen im NMR-Spektrum von 26a (Abb. 9 und Tab. 1) bedürfen kurzer Erörterung. Von den beiden Estermethyl-Singulets bei τ 6.40 und 6.82 reflektiert das letztere die starke Abschirmung durch das cis-ständige 2-Phenyl; unter den beteiligten Konformationen hat diejenige besonderes Gewicht, bei der sich die Methylgruppe "vor" der π -Wolke des Benzolkerns befindet. Die sehr unterschiedlichen chemischen Verschiebungen von 3-H und 4-H, τ 6.11 und 6.58, werden von der trans- bzw. cis-Nachbarschaft des 2- bzw. 5-Phenyls ausgelöst. Die Zuordnung des 2-H und 5-H ergibt sich zwangsläufig aus den Kopplungen, die übrigens alle - unabhängig von cis- oder trans- Beziehung - in gleicher

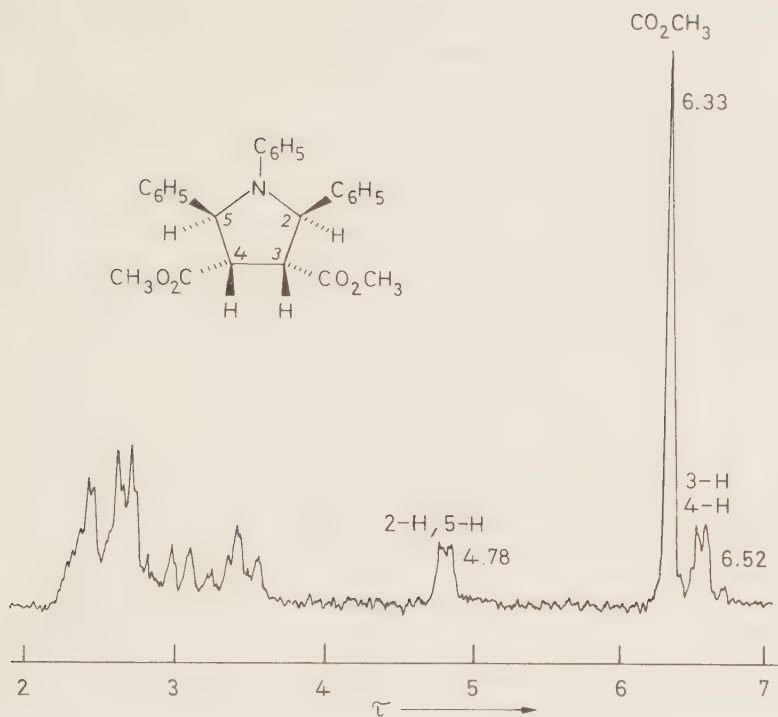


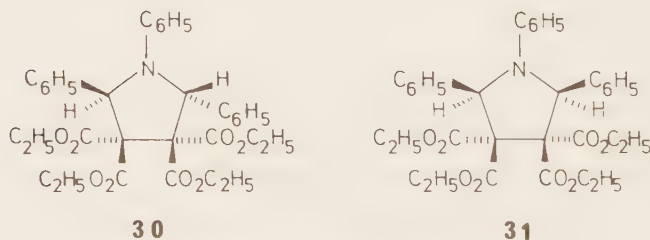
Abb. 10. ¹H-NMR-Spektrum des 1,2t,5t-Triphenyl-pyrrolidin-3r,4c-dicarbonsäure-dimethylesters (27a) bei 60 MHz in CDCl₃ mit TMS als internem Standard

Größenordnung liegen. In 28a ist erwartungsgemäß die cis-Kopplung größer als die trans-Kopplung.

Was gestattet die Entscheidung zwischen 28a und 29a ? In 29a sollten die trans-vic.-Phenylgruppen das 3-H und 4-H nach tiefem Feld verschieben. Das in 26a zum 2-Phenyl trans-vic. 3-H zeigt τ 6.11, das zum 5-Phenyl cis-vic. 4-H dagegen τ 6.58. Vergleicht man damit die äquivalenten 3- und 4-H des Addukts 28a bei τ 6.52,

liegt die Annahme cis-vic. Phenylgruppen, d.h. die Konfiguration 28a, nahe. Dieser Schluß wird unterstützt von den "normalen" Ester-methylsignalen bei τ 6.30, die nur mit einer trans- Beziehung von Phenyl- und Estergruppen vereinbar sind. Alle isolierten Cycloaddukte stehen mit einer conrotatorischen Ringöffnung im Einklang.

6. Äthylentetracarbonsäure-tetraäthylester als Dipolarophil



Die Addukte 30 und 31 wurden quantitativ und stereospezifisch nach 60 stündiger Reaktion von cis- bzw. trans-16 mit 5 Äquivalenten Äthylentetracarbonsäure-tetraäthylester ohne Solvens bei 100°C erhalten. Daß auch mit diesem verhältnismäßig inaktiven Dipolarophil die Reaktion noch stereochemisch rein ablief, zeigt, daß die Schwelle der cis-trans-Isomerisierung beträchtlich höher liegen muß als die freie Aktivierungsenthalpie der Cycloaddition. Es sei daran erinnert, daß sich der Aziridin-dicarbonester trans-7 nicht mehr stereospezifisch an Äthylentetracarbonsäureester anlagert (Lit. 26).

Von den Pyrrolidin-Derivaten 30 und 31 hat eines eine zweizählige Symmetrieachse, das andere eine Symmetrieebene. Die Zuordnung ergab sich aus den NMR-Spektren (Abb. 11 und 12). Die Ringprotonen wiesen

in 30 eine starke Tieffeldverschiebung (τ 3.40) auf, verglichen mit 31 (τ 4.35). Der fast 1 ppm betragende Unterschied geht auf

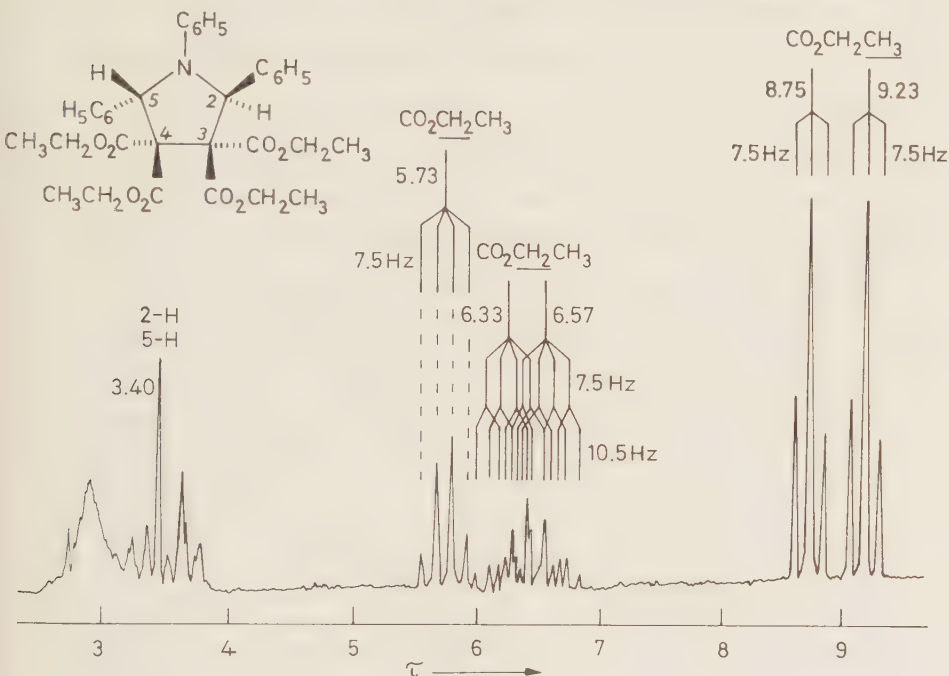


Abb. 11. ^1H -NMR-Spektrum des 1,2 $\underline{r}$,5 $\underline{t}$ -Triphenyl-pyrrolidin-3,3,4,4-tetracarbonsäure-tetraäthylesters (30) bei 60 MHz in CDCl_3 mit TMS als internem Standard

die entschirmende Wirkung des cis-ständigen Phenyls auf der anderen Seite des Ringes in 30, also dem Einfluß von 5-Phenyl auf das 2-H und von 2-Phenyl auf 5-H, zurück. Wie oben schon kurz angedeutet, wurde das Kriterium bei den exo-Addukten des cis- und trans-Azomethinyldis aus cis- und trans-2,3-Diphenyl-1-p-methoxyphenyl-aziridin an Norbornen gesichert; auch dort lag die 2,5-Wechselwirkung in gleicher Größenordnung (Lit. 56).

Die zu höherem Feld verschobenen CH_2 - und CH_3 -Esterprotonen sind jeweils den zu den Phenylgruppen cis-vic. Carbonestergruppen zuzuordnen. Das Fehlen einer Symmetrieeoperation, die die geminalen Methylenprotonen ineinander überführt, macht diese diastereotop und damit nicht äquivalent. Diese Nicht-Äquivalenz wird vorwiegend in den hochfeldverschobenen $-\text{CH}_2$ -Gruppen in 30 und 31 wirksam und in einer starken Aufspaltung erkennbar. Jede Linie ihres AB-Spektrums wird durch die benachbarte Methylgruppe zu einem Quadruplett aufgespalten. Die Mehrzahl der 16 Linien (einige fallen zusammen) tritt auf und ist zuzuordnen.

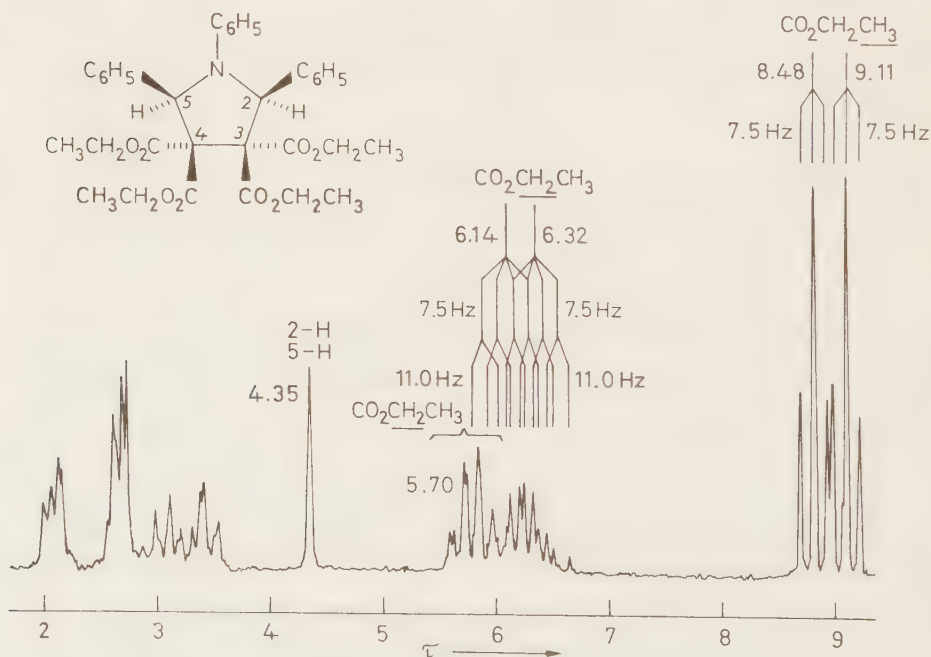


Abb. 12. ^1H -NMR-Spektrum des 1,2r,5c-Triphenyl-pyrrolidin-3,3,4,4-tetracarbonsäure-tetraäthylesters (31) bei 60 MHz in CDCl_3 mit TMS als internem Standard

Borankomplexe aus 30 und 31 sollten in 30 zu einer Aufspaltung der trans-ständigen 2,5-Protonen führen. Jedoch wurden bei der Umsetzung mit Diboran in Äther bei Raumtemperatur 30 bzw. 31 unverändert zurückerhalten.

7. Einige erfolglose Cycloadditionsversuche

HEINE (Lit. 27) und LOWN (Lit. 37) beschrieben die Cycloaddition von cis-16 an Propiolsäureester. Versuche, Addukte in siedendem Toluol mit Tetrolsäuremethylester und Phenylpropiolsäuremethylester darzustellen, waren erfolglos; cis-16 wurde zurückgewonnen. Das gleiche Ergebnis brachte der Versuch, cis-16 an Naphthalin bei 100°C zu addieren.

Bestrahlungen von cis-16 in Benzonitril und Benzaldehyd führten nicht zu photochemischer Adduktbildung. Wie auch bei einem Versuch, Cyclooctatetraen in Dioxan photochemisch zu addieren, wurden nur Gemische aus nicht umgesetztem Aziridin und undefinierten Nebenprodukten erhalten.

B. trans-1-Benzyl-2,3-diphenylaziridin und Äthylentetracarbonester

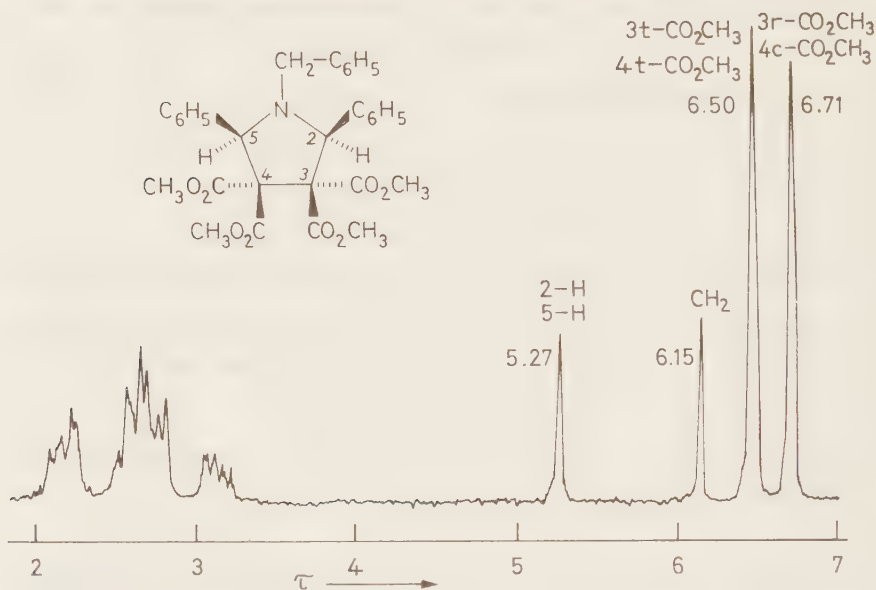
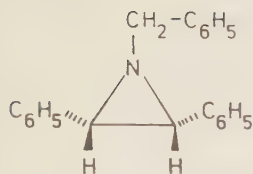
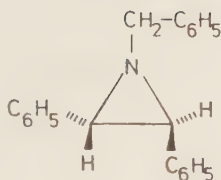


Abb. 13. ^1H -NMR-Spektrum des 1-Benzyl-2,5(cis)-diphenylpyrrolidin-3,3,4,4-tetracarbonsäure-tetramethylesters (**33**) bei 60 MHz in CDCl_3 mit TMS als internem Standard

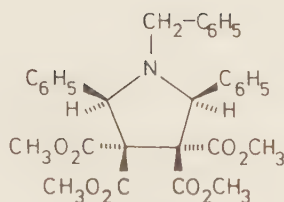
MATSUMOTO stellte Addukte des trans-1-Benzyl-2,3-diphenylaziridins (trans-**32**) und seines cis-Isomeren cis-**32** mit verschiedenen Dipolarophilen dar (Lit. 62). Er fand ausschließlich die Abfangprodukte der conrotatorischen Ringöffnung. Einen Hinweis auf die Höhe der Isomerisierungsbarriere des cis- und trans-Azomethinylids sollte auch hier die Cycloaddition mit dem wenig aktiven Dipolarophil Äthylentetracarbonester geben. Wurde trans-**32** bei 111°C in Toluol mit 1.5 Äquiv. Äthylentetracarbonsäure-tetramethylester umgesetzt, isolierte man nach 24 Stunden in 98% Aus-



cis-**32**



trans-**32**



33

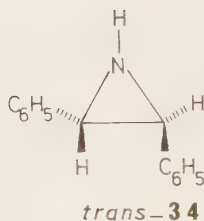
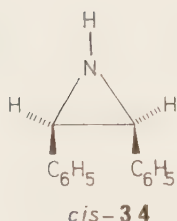
beute aus Cyclohexan fast reines Pyrrolidin 33. 2- und 5-H werden im NMR-Spektrum (Abb. 13) als Singulett bei τ 5.27 abgebildet. Ein Vergleich mit der chemischen Verschiebung in den analogen 1-Phenyl-pyrrolidinen stützt die cis-Ständigkeit der Phenylgruppen. Die Estergruppen sind paarweise äquivalent. Daß die benzyliche CH_2 -Gruppe als Singulett erscheint, bestätigt das Vorhandensein einer Symmetrieebene.

Das Fehlen des zweiten Isomeren zeigt die Stereospezifität der Reaktion und bedeutet auch hier eine hochliegende Isomerisierungsschwelle.

C. cis- und trans-2,3-Diphenylaziridin

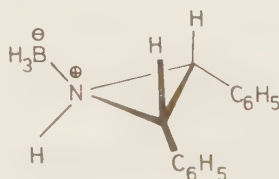
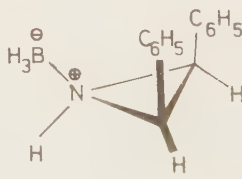
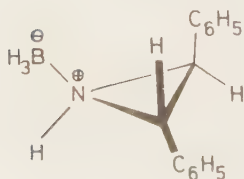
1. Zur Konfigurationszuordnung

Aus stereoisomeren Stilbendichloriden erhielten WEISSBERGER und BACH über die α -Amino- β -chlor-dibenzyle drei 2,3-Diphenylaziridine (Lit. 63). Zwei optische Antipoden waren dem d- und l-trans-2,3-Diphenylaziridin (trans-34) zuzuordnen; das dritte optisch inaktive Isomere mußte dann die cis-Verbindung (cis-34) sein. Jodazid addiert sich stereo- und regioselektiv trans an substituierte Äthylene (Lit. 64). Aus dem Jodazid-Addukt des



trans-Stilbens synthetisierten HASSNER, MATTHEWS und FOWLER nach Reduktion mit Diboran zum Amin und Cyclisierung mit Natronlauge trans-**34**. Analog verläuft die Darstellung von cis-**34** aus cis-Stilben, dessen Jodazid-Addukt die Autoren mit Lithiumalanat reduzierten (Lit. 65).

Ließ man auf trans- und cis-**34** Diboran einwirken, entstanden analog zu trans-**16** die Borankomplexe **35**, **36** und **37**. **35** zeigt im Kernresonanzspektrum ein ABM-System, das sich nach HD-Austausch am Stickstoff zu einem AB-System vereinfacht. Die Kopplungskonstante ist mit 6.5 Hz gleich der des 1-Borano-1*r*,2*t*,3*c*-Triphenylaziridins und bestätigt die trans-Konfiguration. Aus cis-**34** gingen **36** und **37** im 40:60-Gemisch hervor. Die Ringprotonen sind jeweils äquivalent und werden als Singulett im Kernresonanzspektrum abgebildet. Aus sterischen Gründen wird vermutet, daß **37** das höheranteilige Isomere ist, dessen Ringprotonen im NMR-Spektrum bei höherem Feld auftreten; es ist sogar erstaunlich, daß der Vorzug von **37** nicht größer ist.



2. Thermische Umlagerung zum N-Benzyliden-benzylamin

Daß sich cis-34 bei 165°C rasch in N-Benzyliden-benzylamin umlagert, beschrieben COLEMAN et al. (Lit. 66). Diese Umlagerung setzt bereits bei 125°C ein und verhinderte eine thermische cis-trans-Isomerisierung ebenso wie die Bildung von Cycloaddukten mit so wenig aktiven Dipolarophilen wie 1,1-Diphenyläthylen, Butylvinyläther, Norbornen oder trans-Stilben. In diesen Fällen war nach 24 Stunden alles Aziridin zu Benzylidenbenzylamin umgelagert.

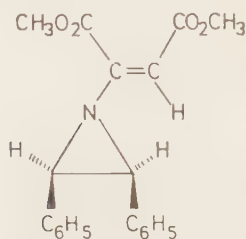


Die Umlagerung erfolgt dabei wahrscheinlich über das Azomethinylid, das durch Protonenwanderung in das Azomethin übergeführt wird. Es ist eine intermolekulare Prototropie zu vermuten, da eine intramolekulare, sigmatrope 1,2-H-Verschiebung bei Beteiligung von 4 Elektronen ein thermisch verbotener Vorgang (Lit. 21) wäre.

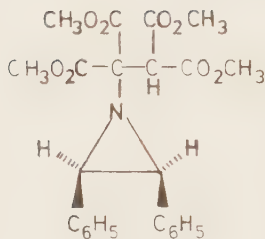
3. NH-Anlagerung an α,β -ungesättigte Carbonsäureester

Die nucleophile Anlagerung des Äthylenimin-NH an olefinische und acetylenische Mehrfachbindungen ist aus zahlreichen Beispielen bekannt (Lit. 67). So war es nicht erstaunlich, daß sich cis-34 in einigen Fällen an α,β -ungesättigte Carbonsäureester addierte. Das Additionsprodukt 38 mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester wurde schon von PADWA und HAMILTON (Lit. 33) charakterisiert. Aus Äthylentetracarbonsäure-tetramethylester in siedendem Toluol erhielt ich mit cis-34 in 51% Ausbeute (NMR-spektroskopisch) 1(2,3-cis-Diphenyl-aziridino)-äthan-1,1,2,2-tetracarbonsäure-

tetramethylester (39).



38



39

Im Einklang mit Struktur 39 zeigt Abb. 14 ein 2-Protonen-Singulett bei $\tau 6.32$, das den Aziridin-Ringprotonen zuzuordnen ist. Ein Cycloaddukt sollte ein Singulett bei deutlich tieferem Feld aufweisen. Ebenso fehlt im NMR-Spektrum und IR-Spektrum ein Hinweis auf ein an Stickstoff gebundenes Proton, wie es für ein Cycloaddukt zu erwarten wäre. Während das Aziridin 39 mit überschüssigem Äthylentetracarbonester keine Cycloaddition einging, reagiert 38 mit Acetylen-dicarbonester zum 3-Pyrrolin weiter.

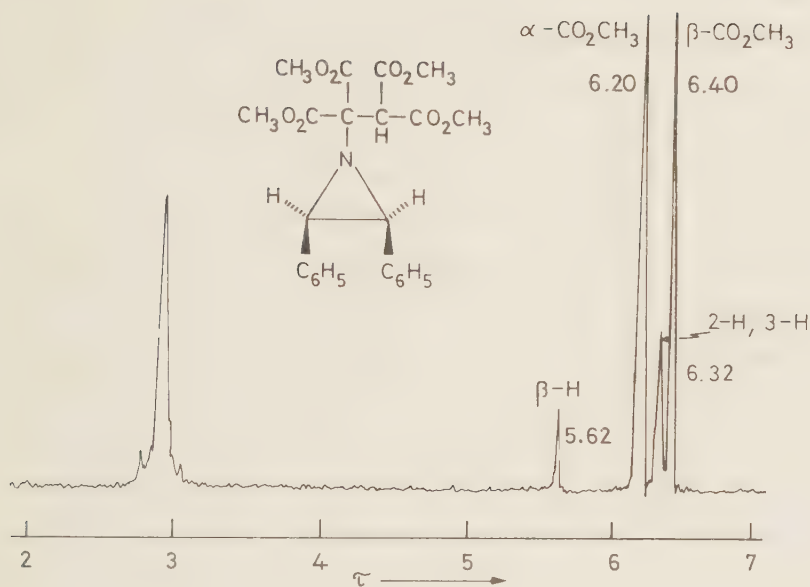
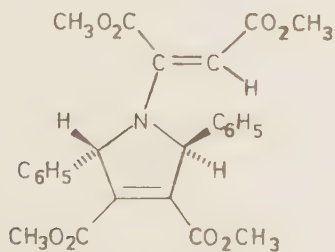


Abb. 14. ¹H-NMR-Spektrum des 1(2,3-cis-Diphenyl-aziridino)-äthan-1,1,2,2-tetracarbonsäure-tetramethylesters (39) bei 60 MHz in CDCl₃ mit TMS als internem Standard

4. Cycloaddukte

a. Acetylendicarbonsäuredimethylester



Setzte man cis-34 mit 2 Äquivalenten Acetylendicarbonsäure-dimethyl-ester 25 Stunden in siedendem Toluol um, erhielt man zu 31% das 1:2 Addukt 40. Sein Protonenresonanzspektrum zeigt drei verschiedene Carbonestergruppen an. Die Enamin- β -carbonester-Mesomerie in 40 dürfte zur ebenen Anordnung der N-Bindungen führen. Die Äquivalenz der 3- und 4-Estergruppe geht entweder darauf zurück, daß die Rotation der CN-Bindung noch rasch ist auf der NMR-Zeitskala (schnelle Einstellung des Gleichgewichts der beiden quasi-planaren Enamin-Konformation) oder die Äquivalenz ist eine nur scheinbare; im chiralen Molekül sind die τ -Werte von 3- und 4-Estermethyl zufällig gleich. Das Enamin- β -H tritt als Singulett bei τ 5.45 auf, also bei sehr hohem Feld, wie für Enamin- β -carbonester mit wirk-samer Mesomerie üblich. Die Maleinester-Konfiguration der Seitenkette wird vermutet; für Piperidino-maleinester findet man das β -H bei τ 5.17, für Piperidino-fumarester bei 4.52 (Lit. 68).

Die Pyrrolidinring-Protonen bilden ein verbreitertes Singulett bei τ 3.93; ihre trans-Stellung wird aufgrund des τ -Wertes vermutet. Im 1,1r,5t-Triphenyl-3-pyrrolin-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (20) besitzen 2- und 5-H ein Singulett bei τ 3.75, im Isomeren 21 eines bei τ 4.17. Da der tieffeldverschiebende Einfluß der 1-Phenylgruppe stärker sein sollte als der des Äthylendicarbonsäure-ester-Restes in 40, sind die Ringprotonen in 40 bei etwas höherem Feld zu erwarten als in 20.

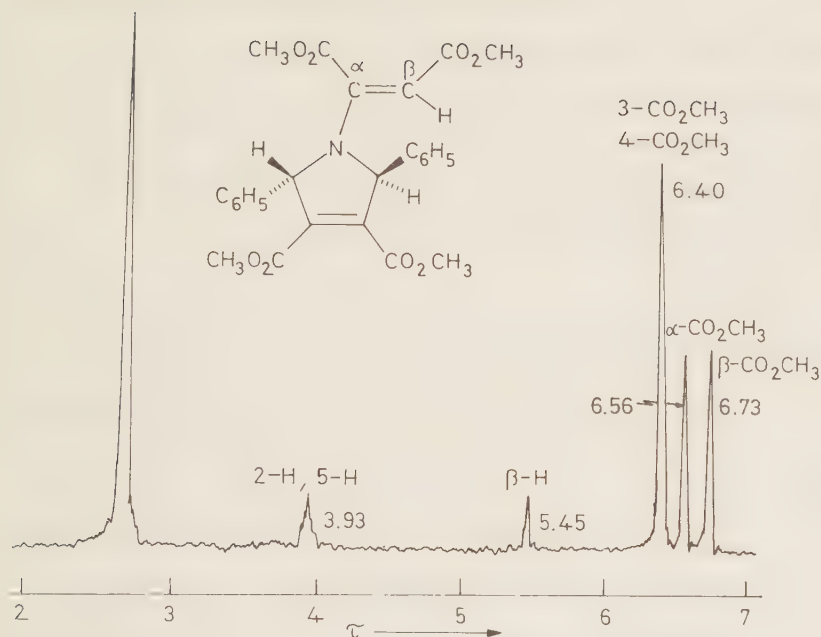
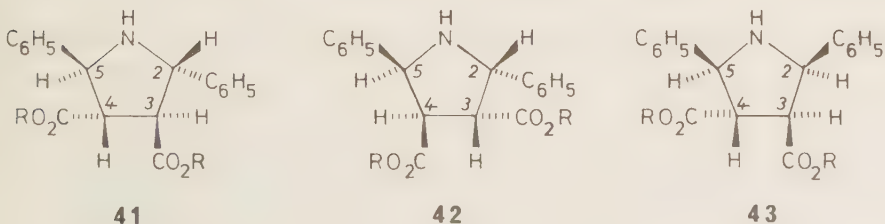


Abb. 15. ¹H-NMR-Spektrum des 1-*cis*-1,2-Bis-carbomethoxy-vinyl-2*r*,5*t*-diphenyl-3-pyrrolin-3,4-dicarbonsäure-dimethylesters (40) bei 60 MHz in CDCl₃ mit TMS als internem Standard

b. Fumarester



a: R = CH₃; b: R = C₂H₅

Nach 25 stündiger Reaktion des cis-34 mit Fumarsäuredimethylester in siedendem Toluol wurden 19% 42a durch präparative Schichtchromatographie isoliert. 41a wurde nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Das Verhältnis betrug 28:72 bei 34% Gesamtausbeute (spektroskopisch bestimmt). Arbeitete man ohne Lösungsmittel, lagen nach 4 Stunden bei 150°C 67% 41a und 42a vor.

Die Addukte des Fumarsäurediäthylesters wurden als Hydrochloride kristallisiert, wobei 41b und 42b nicht getrennt werden konnten. Die freien Basen 41b und 42b entstanden aus cis-34 bei mehrtägiger Umsetzung in 1,2-Dichlorbenzol bei 100°C im Verhältnis 42:58 zu 99%, 43b aus trans-34 zu 98% (NMR-Analyse). Aus cis- und trans-34 bildeten sich nur die Cycloaddukte, die für eine conrotatorische Ringöffnung erwartet wurden. Additionen des Aziridin-NH an die olefinische Doppelbindung wie bei Acetylendicarbonester und Äthylentetracarbonester wurden hier nicht beobachtet. Die Kernresonanzspektren (Tab. 3) gleichen im Erscheinungsbild denen der Addukte 23,24 und 25; bei τ 7.5 bis 7.8 trat das Signal des 1-Protons auf.

Zum Angelpunkt der Zuweisung von 41a und 42a - die Einfachheit der NMR-Spektren belegt die bilaterale Symmetrie - macht man wohl zweckmäßig die Estermethyl-Signale; das bei 6.32 für 41a ist normal, während es in 42a unter dem Einfluß des cis-ständigen Phenyls nach τ 6.71 verschoben ist. Die τ -Werte von 3- und 4-H sind für NH- und N-Phenyl-Verbindungen nur unbedeutend verschieden. trans-vic.-Phenyl verschiebt Ringprotonen-Signale stärker nach tiefem Feld

Tab. 3. Chemische Verschiebungen (in τ) der Ringprotonen und Estergruppen in den Cycloaddukten des Fumarsäureesters

Addukt	2-H und 5-H	3-H und 4-H	3-CO ₂ CH ₃ und 4-CO ₂ CH ₃ (bzw. CO ₂ C ₂ H ₅)
<u>all-trans</u> -Konfiguration			
<u>41a</u>	5.23	6.40	6.32
<u>41b</u>	5.25	verdeckt	(5.91)
<u>23a</u>	4.21	6.39	6.48
<u>23b</u>	4.23	6.42	(6.03)
<u>cis,trans,cis</u> -Konfiguration			
<u>42a</u>	4.82	5.99	6.71
<u>42b</u>	4.87	verdeckt	(6.35, 6.44) diastereotop
<u>24a</u>	4.45	5.85	6.57
<u>24b</u>	4.44	5.86	(6.17)
<u>cis,trans,trans</u> -Konfiguration			
<u>43b</u>	5.35	5.49	verdeckt (6.36, 6.49) (5.92)
<u>25a</u>	4.82	4.98	6.00 6.23 6.70 6.30
<u>25b</u>	4.86	5.05	6.0 - 6.3 (6.82) (6.27)

als cis-vic.-C₆H₅ (Lit. 57). In der Tat zeigen 3- und 4-H in der cis,trans,cis-Reihe um 0.5 ppm niedrigere τ -Werte als in der all-trans-Reihe.

Das auffallende Phänomen in Tab. 3 liegt aber im 0.4 ppm betragenden Unterschied von τ (2- und 5-H) von 41 und 42, verglichen mit $\Delta\tau$ 0.2 ppm für 23 und 24. Bei 2-Pyrazolinen und 2-Isoxazolinen lag der entschirmende Einfluß von cis- und trans-vic.-CO₂CH₃ in gleicher Größenordnung, wenngleich er positionsabhängige Schwankungen aufwies (Lit. 57). Bei den Pyrrolidin-Abkömmlingen 41 und 42 wirkt nun die trans-vic.-Estergruppe um 0.5 ppm stärker tieffeld-verschiebend als die cis-vicinalen. Man muß damit rechnen, daß sich Ester- und Phenylgruppe in 3- und 4- bzw. 2- und 5-Stellung gegenseitig in ihrer Rotation stören; der gesättigte Ring bietet hier zudem größere konformative Beweglichkeit als der ungesättigte in 2-Pyrazolinen und 2-Isoxazolinen. Das N-Phenyl in 23 und 24 - die Konformationen der Invertomeren sind wegen der Symmetrie gleich populiert - wirkt auf das 2- und 5-H im zeitlichen Mittel als 50% cis- und 50% trans-vicinal und verschiebt das Signal des 2- und 5-H in 23 um 1.0 ppm, in 24 um 0.4 ppm nach tiefem Feld, verglichen mit den Signalen von 41 und 42. Der konfigurative Unterschied von all-trans- und cis,trans,cis-Reihe wirkt sich also in τ (2- und 5-H) bei den N-Phenyl-Derivaten 23 und 24 geringer aus als bei den NH-Verbindungen 41 und 42. Die detaillierte Ursache ist unbekannt, könnte aber in Stützeffekten des N-Phenyls ("buttressing effect") zu suchen sein.

Auf den geringen Wert der Kopplungskonstanten als Kriterium der Strukturzuordnung wurde schon weiter oben hingewiesen. Für 42a fand man für die cis-Kopplung $J_{2,3} = J_{4,5} = 9.0$ Hz und für die trans-Kopplung $J_{3,4} = 8.8$ Hz, also kaum verschiedene Werte,

verglichen mit 8.5 und 12.5 Hz für 24a. Wir schreiben dies der gesteigerten konformativen Flexibilität der NH-Pyrrolidine zu, der Stützeffekt fehlt hier.

Addukte mit Maleinsäuredimethylester waren nicht zugänglich, da die Aziridine die Isomerisierung des Malein- zum Fumarester katalysierten. Man darf daraus schließen, daß sich auch die Aziridine 34 an Äthylendicarbonester addieren, die Gleichgewichte aber aufseiten der Reaktanten liegen.

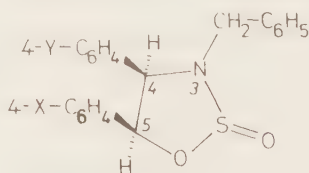
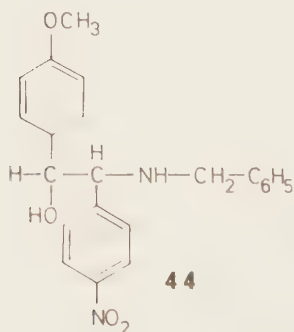
D. 1-Benzyl-2(4-methoxyphenyl)-3(4-nitrophenyl)-aziridin

1. Synthese der cis-trans-isomeren Aziridine

Das 1(4-Methoxyphenyl)-2(4-nitrophenyl)-2-benzylamino-äthanol (44) wurde durch Umsetzung des trans-4-Methoxy-4'-nitro-stilbenoxids mit Benzylamin in Gegenwart von Benzylammonium-chlorid zugänglich gemacht. Das Epoxid besitzt zwei elektrophile Zentren. Was stützt die Annahme, daß es dabei am nitrophenyl-substituierten Zentrum reagiert? Alle Versuche, 44 zu chlorieren und dann mit Base zu cyclisieren, führten nicht zum gewünschten Aziridin.

Reaktion von 44 mit Thionylchlorid in Gegenwart von Pyridin lieferte eine kristalline Substanz, die als 2-Oxo-1,2,3-oxathiazolidin (46) charakterisiert wurde. Diese Verbindungsklasse war erstmals von DEYRUP und MOYER (Lit. 69) beschrieben worden: Synthese aus Aminoalkoholen und Thionylchlorid in Anwesenheit

von etwas mehr als 2 Äquiv. Triäthylamin oder Pyridin in Hexan oder Benzol. Das diphenyl-substituierte 45 erhielt ich unter gleichen Reaktionsbedingungen aus dem erythro-1,2-Diphenyl-2-benzylaminoäthanol. Die Kopplungskonstante von 7 Hz spricht in 45 und 46 in Übereinstimmung mit Literatur-Werten (Lit. 69) für die cis-Stellung der Protonen 4 und 5. Aus trans-Oxiranan entstehen im allgemeinen bei nucleophiler Ringöffnung mit Aminen unter Walden-Umkehr die erythro-Aminoalkohole (Lit. 47, 70). Weil dies auch für 44 gelten sollte, scheint die Bildung des Chlorsulfitesters mit anschließendem Ringschluß unter Konfigurationserhaltung zu verlaufen. Da Sauerstoff elektronegativer ist als Stickstoff, dürfte 5-H gegenüber 4-H tieffeldverschoben sein. Beim Vergleich von τ (4-H) und τ (5-H) von 45 und 46 in Tab. 4 fällt die stärkere Entschirmung des 4-H in 46 auf, die nur durch die Nitrophenyl-Gruppe in dieser Stellung ausgelöst sein kann. So ergibt sich indirekt die Struktur von 44.



45 X = Y = H

46 X = OCH₃, Y = NO₂

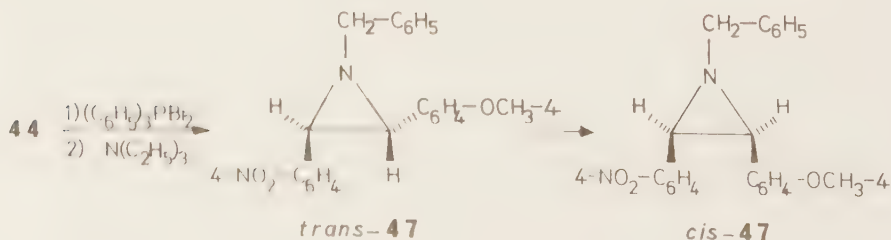
Tab.4. τ -Werte der 4,5-Protonen in 2-Oxo-1,2,3-oxathiazolidinen
in CDCl_3

	4-H	5-H	$J_{4,5}$
<u>45</u>	5.04	3.73	7.0 Hz
<u>46</u>	4.80	3.72	7.0 Hz

Ist dieses Ergebnis mit der chemischen Erfahrung in Einklang ?
Die säurekatalysierte Epoxid-Ringöffnung wird durch Protonierung
an Sauerstoff eingeleitet. Die Ringöffnung sollte dann nach S_N1
über das stabilere Carbeniumion, nach S_N2 über nucleophilen
Angriff am elektrophileren Zentrum verlaufen, wenn die Reaktion
nicht durch sterische Effekte bestimmt wird. Die experimentellen
Befunde stimmen mit dieser Überlegung oft nicht überein. Der
Angriff erfolgt allgemein - eine Ausnahme bilden α -Aryl- β -carbon=
ester-epoxide, die meist in β -Position substituiert werden -
nicht an einem Zentrum mit elektronenziehender Gruppe. Dies er-
klären PARKER und ISAACS (Lit. 71) mit einem modifizierten
"borderline" S_N2 -Mechanismus, bei dem das angegriffene Zentrum
eine partielle positive Ladung trägt. Im behandelten Fall scheint
aber, da sterische Gründe wegfallen, der Elektrophilie des Re=
aktionsortes die dominierende Rolle zuzukommen. Mit dem schwä-
cheren Nucleophil Anilin erhielt ich, wie später gezeigt, beide
stellungsisomeren Produkte. Daß eine 4-Nitrophenylgruppe die
Ringöffnung an sich nicht begünstigt, läßt sich daran erkennen,

daß 4,4'-Dinitrostilbenoxid mit Benzylamin in Gegenwart des Hydrochlorids nur langsam und mit Anilin selbst bei 130°C nicht mehr reagierte.

Behandelte man 44 mit Triphenylphosphindibromid und 2 Äquivalenten Triäthylamin, erhielt man das trans-1-Benzyl-2(4-methoxyphenyl)-3(4-nitrophenyl)-aziridin (trans-47) zu 25%. Allerdings ist es notwendig, für die Reaktion mit Triphenylphosphin nur 0.95 Äquivalente Brom zu verwenden. Cis-47 entstand unter den gleichen Bedingungen, wenn zur Darstellung des Triphenylphosphindibromids äquivalente Mengen der Reagentien verwandt wurden. Wie später zusammenfassend besprochen wird, läßt diese Cyclisierungsmethode aus dem erythro-Aminoalkohol allgemein das trans-Aziridin erwarten. Auf welcher Stufe hier die trans → cis-Isomerisierung eintritt, konnte nicht geklärt werden. Versuche, trans-47 mit Triäthylamin oder Triphenylphosphin im präparativen Maßstab zum cis-Aziridin zu isomerisieren, waren nicht erfolgreich. Trans-47 erwies sich als sehr empfindlich; es ließ sich nicht in der Wärme umkristallisieren, sondern lagerte sich teilweise in das stabilere cis-Isomere um oder gab Zersetzungsprodukte.



Die Konfigurationszuordnung gründete sich auf die Kopplungskonstanten der Ringprotonen, die 3.3 Hz in trans-47 und 6.5 Hz in cis-47 betrug. Wie früher angeführt, sind in Aziridinen cis-Kopplungen allgemein größer als solche von trans-Protonen. Die Symmetrieebene in cis-47 (ohne Berücksichtigung der p-Substituenten an den Arylgruppen) erklärt das Benzyl-CH₂-Singulett in Abb. 17. Die Hochfeldverschiebung der 2- und 3-H (τ 6.92 und 6.85) in cis-47 gegenüber 2- und 3-H (τ 6.78 und 6.66) in trans-47 fällt auf, da normalerweise trans-vic.-C₆H₅ stärker entschirmend wirkt als cis-vic.-Phenyl. Bei trans-1-Benzyl-2,3-diphenylaziridin (trans-32) finden wir im NMR-Spektrum bei -40°C ein AB-System mit $J_{AB} = 13.8$ Hz bei τ 6.40 und 6.67 für die benzyliche CH₂-Gruppe und ein AB-Spektrum mit $J_{2,3} = 3.3$ Hz bei τ 6.55 und 6.82 für die Ringprotonen. Cis-32 zeigt zwei Singuletts bei τ 7.00 und 6.18 (Lit. 62). Die Analogie mit trans- und cis-47 läßt mich die benzyliche CH₂-Gruppe in cis-32 dem Signal bei τ 6.18 zuordnen; auch hier finden wir also eine Hochfeldverschiebung der 2- und 3-H (τ 7.00) gegenüber jenen in trans-32, obwohl trans-vic.-Phenyl vorliegt. Erinnern wir uns noch an die identische chemische Verschiebung der Ringprotonen (τ 6.46) in cis- und trans-16 in CDCl₃ und an die Tieffeldverschiebung der Ringprotonen in cis-34 (τ 6.65) gegenüber trans-34 (τ 7.15) (Lit. 65), so ergeben sich recht unübersichtliche Verhältnisse.

Stellt man verschiedene Phenyl-substituierte Aziridine in einen größeren Zusammenhang (Tab. 5), lassen sich qualitativ einige Einflüsse abschätzen. Ein trans-ständiges freies Elektronenpaar am

Tab. 5. γ -Werte der 2-H und 3-H in Aziridinen (Werte des koaleszierten Signals)



R	A	B	C	D	LM	(Lit.)
H	(8.48)	(8.48)	(8.48)	(8.48)	CDCl ₃	72
H	C ₆ H ₅	8.52 c	8.14 t	7.34 g	CHCl ₃	73
H	C ₆ H ₅	8.26 (7.88) c, t	7.50 (7.88) c, t	C ₆ H ₅	CCl ₄	74
H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	6.65 t, g	6.65 t, g	CCl ₄	65
			6.55	6.55	CDCl ₃	
H	C ₆ H ₅	7.35 (7.15) c, g	C ₆ H ₅	7.03 (7.15) c, g	CCl ₄	74
C ₆ H ₅	(8.58)	(8.58)	(8.58)	(8.58)	CHCl ₃	73
	(8.07)	(8.07)	(8.07)	(8.07)	CS ₂	75
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	7.77 c	7.66 t	7.03 g	CCl ₄	76
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	6.46 t, g	6.46 t, g	CDCl ₃	
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	(6.46) c, g	C ₆ H ₅	(6.46) c, g	CDCl ₃	
		(6.70)		(6.70)	CS ₂	
CH ₂ -C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	7.00 t, g	7.00 t, g	CDCl ₃	62
CH ₂ -C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	6.82 (6.74) c, g	C ₆ H ₅	6.55 (6.74) c, g	CDCl ₃	62

Stickstoff entschirmt stärker als eines in cis-Stellung; cis- und trans-vic.-Phenyl führen zu einer Tieffeldverschiebung wechseln=

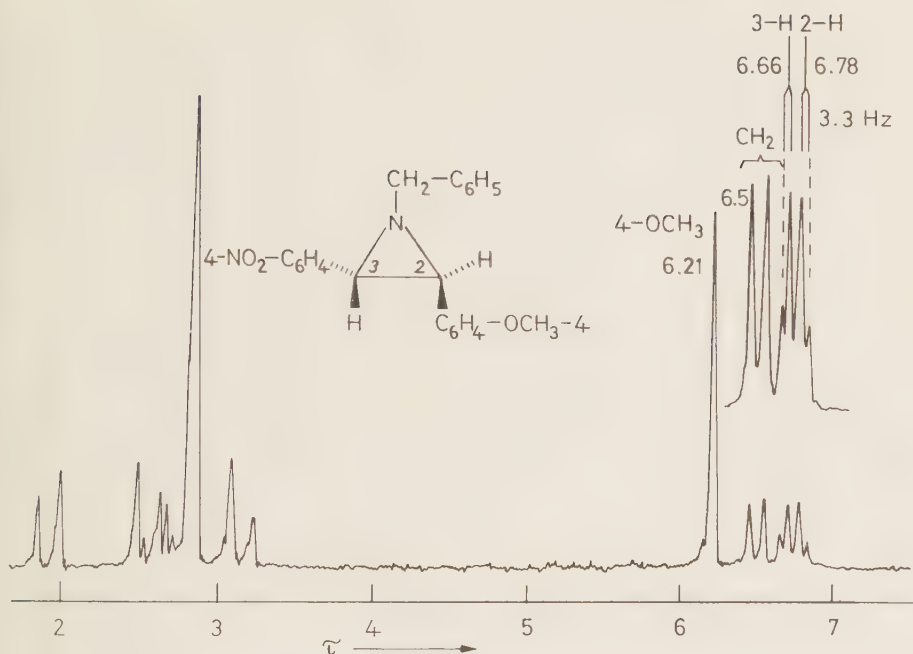


Abb. 16. ¹H-NMR-Spektrum des trans-1-Benzyl-2(4-methoxyphenyl)-3(4-nitrophenyl)-aziridins (trans-47) bei 60 MHz in CDCl₃ mit TMS als internem Standard

den Ausmaßes. Es sei daran erinnert, daß in viergliedrigen Ringen der Einfluß von cis- und trans-vic.-C₆H₅ fast gleich ist. Dies erklärt MAYR mit der Entfernung des Ring-H aus dem Abschirmkegel des cis-vic.-Phenyls als Folge der Winkelspreizung beim Übergang von fünf zu viergliedrigen Ringen (Lit. 77) ; dieser Effekt sollte sich beim Dreiring noch verstärken. Deutlich wird der Unterschied zwischen cis- und trans-2,3-disubstituierten Aziridin bei der

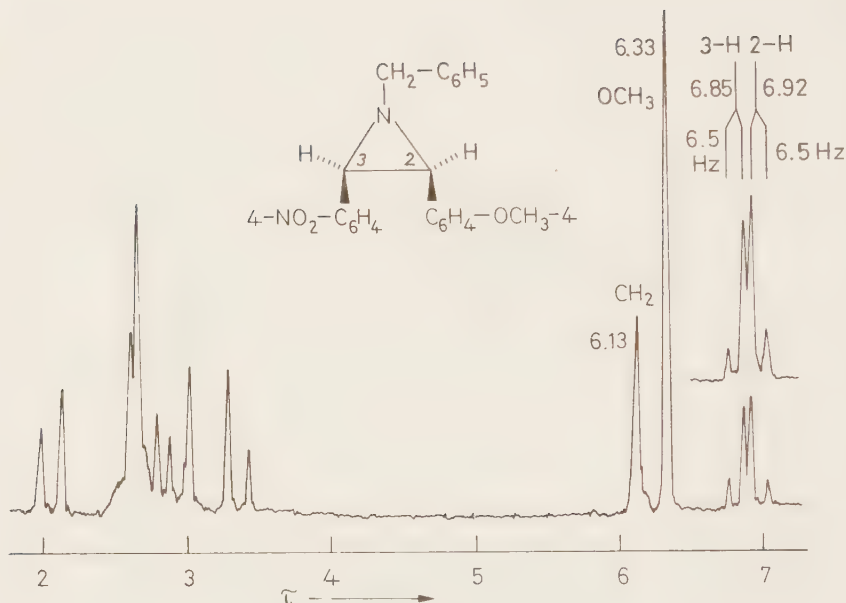


Abb. 17. ¹H-NMR-Spektrum des cis-1-Benzyl-2-(4-methoxyphenyl)-3-(4-nitrophenyl)-aziridins (cis-47) bei 60 MHz in CDCl₃ mit TMS als internem Standard

Einführung eines N-Benzyl-Substituenten sichtbar. Die Benzylgruppe muß in cis-32 eine völlig andere Orientierung zur Ringebene aufweisen als in trans-32; sie führt in cis-32 zu einer Abschirmung der Ringprotonen um 0.5 ppm gegenüber cis-34, in trans-32 dagegen zu einer Entschirmung um 0.5 ppm verglichen mit trans-34. Hinzu kommt eine große Solvens- und Konzentrations-Abhängigkeit der τ -Werte der Aziridinprotonen (Lit. 78).

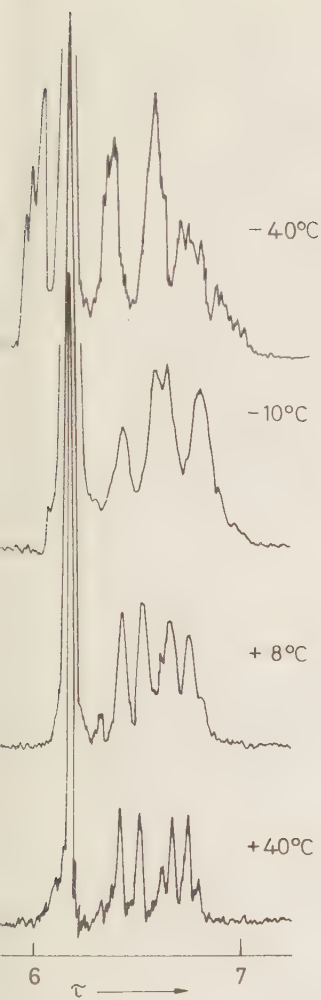


Abb. 18. ¹H-NMR-Spektrum
(Ausschnitt) des trans-47
bei 60 MHz in CDCl₃ bei
verschiedenen Temperaturen

Während sich das NMR-Spektrum von cis-47 in CDCl₃ bei tiefer Temperatur nicht veränderte, bewirkte das Einfrieren der Stickstoffinversion in trans-47 ein Auseinanderwandern der Resonanzen für die Ringprotonen 2 und 3. Dies begann bei 8°C $\pm$ 10 und erreichte ca. 20-30 Hz Verschiebungsdifferenz. Das Spektrum bei -40°C wird komplex, da aufgrund der unterschiedlichen 2- und 3-Substituenten zwei Substanzen im Gemisch vorliegen (Abb. 18).

2. Addukte an Fumarsäuredimethylester

Die Cycloaddition der Aziridine 47 sollte vier Enantiomerenpaare zugänglich machen. 48 und 49 entstanden zu 89% bei 15-stündiger Reaktion des cis-47 mit Fumarsäuredimethylester in siedendem Toluol. Die Trennung gelang durch Dickschichtchromatographie; nur 49 war kristallisierbar. Das Verhältnis der beiden Addukte im Rohprodukt ließ sich aus den Estersignalen eines Kernresonanzspektrums mit annähernd 45:55 abschätzen.

Der Zuordnung dienten die Protonenresonanzspektren. Die Signale der beiden Estermethylgruppen in 48 fallen zufällig aufeinander; $\tau = 6.32$ liegt im "normalen" Bereich und läßt vermuten, daß die Arylreste trans zu den Estergruppen auftreten. Dabei wird angenommen, daß das Singulett bei 6.22 auf das aromatische Methoxyl zurückgeht. Dagegen liegen die Estermethyl-Singuletts bei $\tau = 6.70$ und 6.75 in 49 zu den Estergruppen cis-ständige Arylgruppen in 2- und 5-Stellung nahe; die Hochfeldverschiebung resultiert wohl aus der cis-vic-Stellung der trans-Estergruppen zu den Arylresten. Die Tieffeldverschiebung der zu den Arylgruppen trans-vic-Protonen 3 und 4 in 49 wird wie bisher der cis,trans,cis-Verbindung zugeschrieben.

Trans-47 reagierte bei 100°C mit Fumarsäuredimethylester unter Bildung aller 4 Addukte. Die Signalhöhen der Estergruppen im Kernresonanzspektrum des Adduktgemisches zeigten, daß 48, 49, 50 und 51 im Verhältnis 11:13:38:38 entstanden waren. Die Genauigkeit der Erfassung läßt sich dabei mit rund ± 5 für jede Komponente abschätzen. Die mit einem Anteil von ca. 25% gebildeten stereo-unspezifischen Addukte 48 und 49 legen eine niedrige cis-trans-Isomerisierungsschwelle der Aziridine 47 nahe.

50 und 51 konnten nicht getrennt und rein isoliert werden. Ihre hochfeldverschobenen Estersignale bei $\tau 6.85$ und 6.92 waren im Spektrum des Rohprodukts von gleicher Intensität. Da sich aber bei chromatographischen Operationen das Größenverhältnis dieser Peaks zu 43:57 und 60:40 (Abb. 21) veränderte, kann man das Vorliegen zweier Verbindungen als gesichert annehmen. Diese Signale

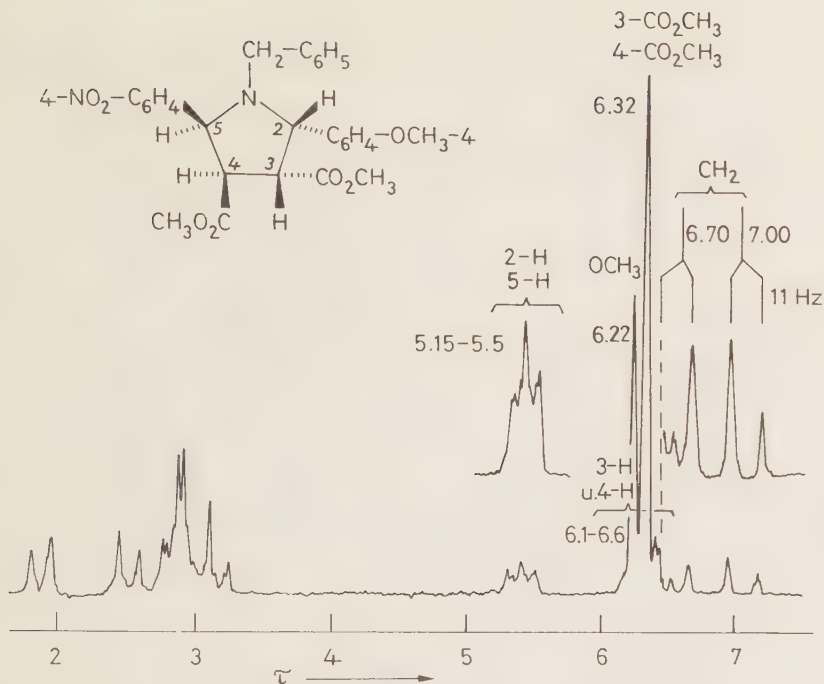
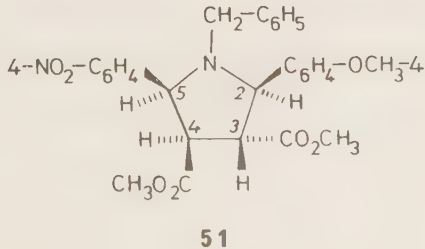
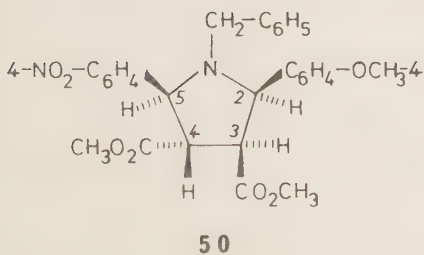
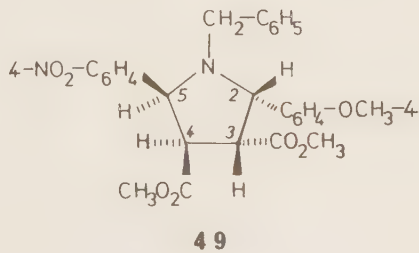
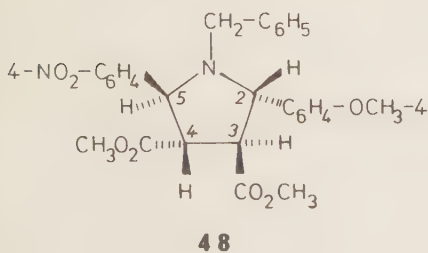


Abb. 19. ¹H-NMR-Spektrum des 1-Benzyl-2t(4-methoxyphenyl)-5c(4-nitrophenyl)-pyrrolidin-3r,4t-dicarbonsäure-dimethylesters (48) bei 60 MHz in CDCl₃ mit TMS als internem Standard



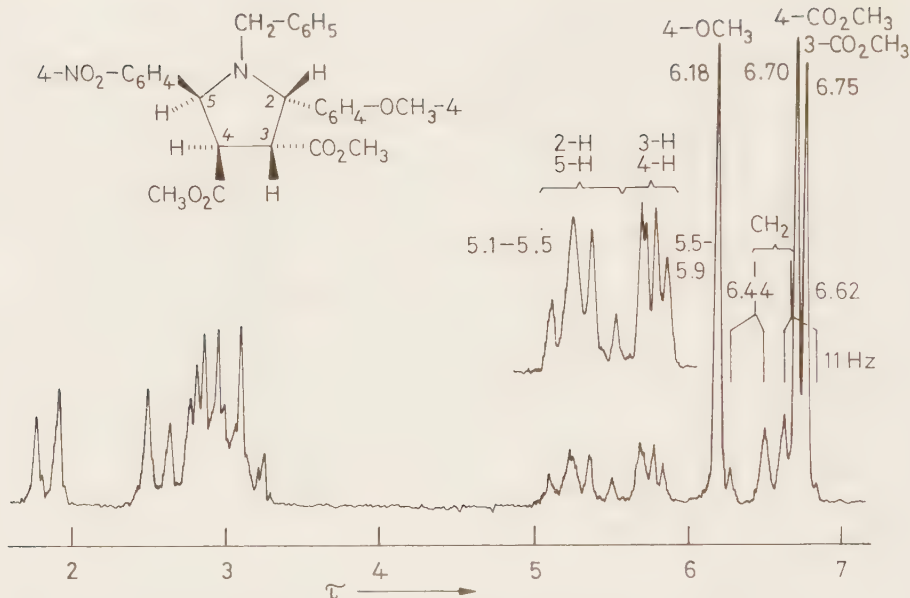


Abb. 20. ^1H -NMR-Spektrum des 1-Benzyl-2-(4-methoxyphenyl)-5-(4-nitrophenyl)-pyrrolidin-3,4-dicarbonsäure-dimethylesters (49) bei 60 MHz in CDCl_3 mit TMS als internem Standard

sind dem 3-Methoxycarbonyl in 50 und dem 4-Methoxycarbonyl in 51 aufgrund des hochfeld-verschiebenden Einflusses der cis-vic.-Arylgruppen zuzuordnen. Die jeweils zweiten Estergruppen fielen zufällig zu einem Singulett bei $\tau \approx 6.47$ zusammen. Zwei stark unterschiedliche Methylester-Signale weisen auf cis-ständige Arylgruppen in 2- und 5-Stellung hin. Die beiden Singulett-Signale bei $\tau \approx 6.18$ und 6.20 ordnete man aufgrund von Vergleichsdaten aus 48 und 49 den 4-Methoxygruppen zu. Die Ringprotonensignale waren nicht aufgelöst.

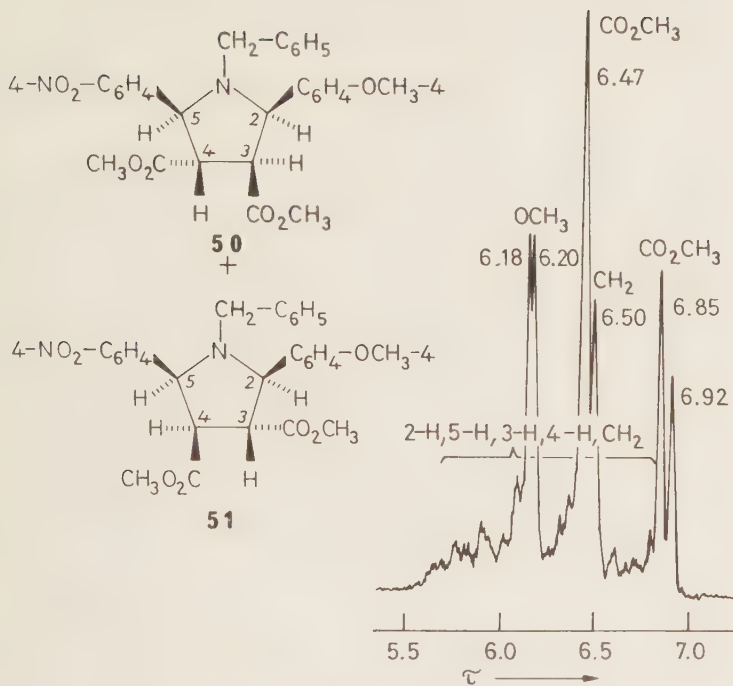


Abb. 21. ¹H-NMR-Spektrum eines Gemisches aus 50 und 51 bei 60 MHz in CDCl₃ mit TMS als internem Standard (Ausschnitt)

3. cis-Aziridin und Acetylendicarbonester

Mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester bildete cis-47 in 15 Stunden in siedendem Toluol das 3-Pyrrolin 52, das zu 49% isomertisiert wurde. Die chemische Verschiebung der 2,5-Ringprotonen ist in CDCl₃ zufällig gleich, wird aber in Benzol unterschiedlich. Dies macht die Bestimmung der Homoallyl-Kopplungskonstante von 6.0 Hz möglich, was einer trans-Kopplung (Lit. 79) ent-

spricht. Die trans-ständigen Phenylgruppen in Position 2 und 5 des 3-Pyrrolins weisen wieder auf die conrotatorische Aziridin-Ringöffnung hin.

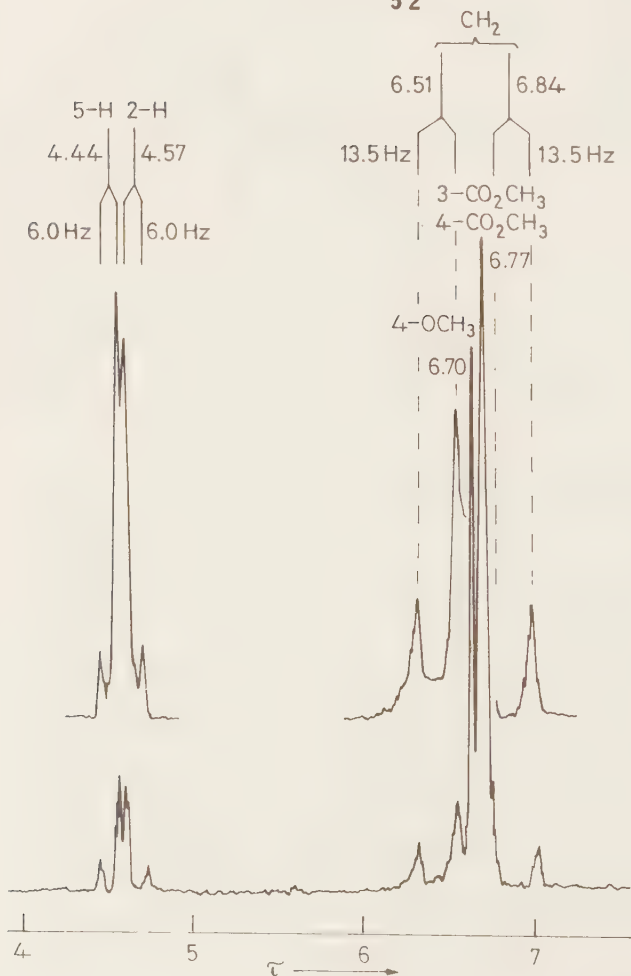
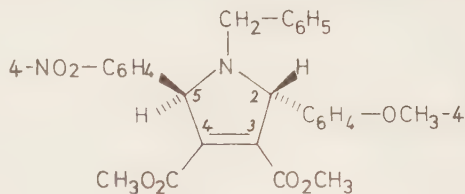


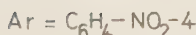
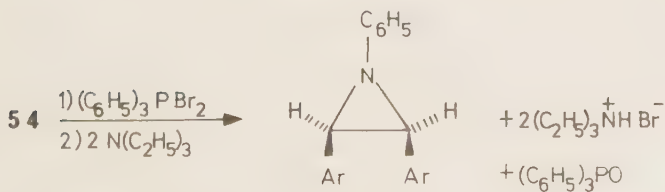
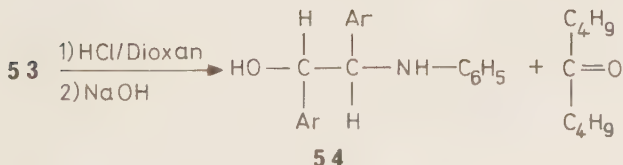
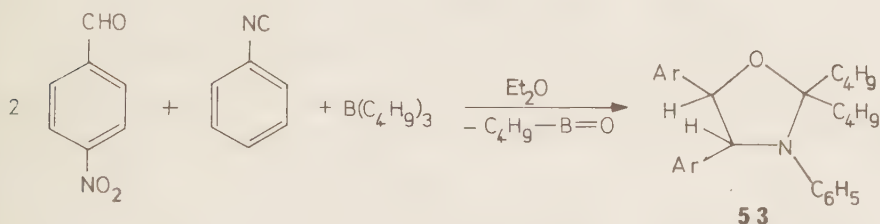
Abb. 22.

¹H-NMR-Spektrum
des 1-Benzyl-
2r(4-methoxy=
phenyl)-5t(4-
nitrophenyl)-
3-pyrrolin-3,4-
dicarbonsäure-
dimethylesters
(52) bei 60 MHz
in C₆H₆ (Aus=
schnitt) mit
TMS als inter=
nem Standard

E. 1-Phenyl-2,3-cis-di(4-nitrophenyl)-aziridin

1. Synthese

4,4'-Dinitrobenzoin ist durch Benzoin-Kondensation des 4-Nitrobenzaldehyds nicht zugänglich (Lit. 80). Auch die Synthese des 1,2-Di(4-nitrophenyl)-anilino-äthanol (54) aus Anilin und 4,4'-Dinitrostilbenoxid gelang nicht; Anilin war offenbar als Nucleophil zu wenig reaktiv. Zur Darstellung des Aminoalkohols 54 bot sich die saure Hydrolyse des 2,2-Di-n-butyl-3-phenyl-4,5-di(4-nitrophenyl)-1,3-oxazolidins (53) an, das nach HESSE, WITTE und GULDEN (Lit. 81) aus 4-Nitrobenzaldehyd, Phenylisocyanid und Bor-tri-n-butyl zugänglich ist.

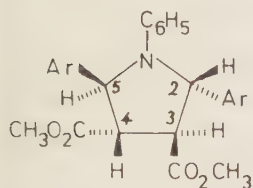


Der nahezu quantitativ erhaltene, kristalline threo-Aminoalkohol 54 ließ sich in 45% Ausbeute durch Einwirkung von Triphenylphosphindibromid und Triäthylamin in das Aziridin 55 überführen.

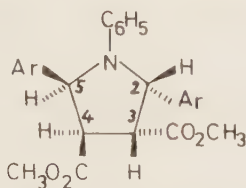
55 zeigte reversible Photochromie von gelb nach dunkelgrün. Es war in Lösung stark oxidationsempfindlich und bildete in Gegenwart von Sauerstoff unlösliche Produkte, die nicht geklärt werden konnten. Eine Photochromie der C-Aroyl-aziridine wurde wiederholt beobachtet (Lit. 33, 82, 83). TROZZOLO und DOMINH erklärten sie mit der Bildung der Azomethin-ylide, deren Absorption durch die Einführung einer p-Nitrogruppe stark bathochrom verschoben wurde (Lit. 83). Es wäre deshalb denkbar, daß auch hier die Bildung des Azomethin-ylids zum Zug kommt und daß dieses mit Luftsauerstoff zu unlöslichen Substanzen abreagierte. Wie später gezeigt, sind die Azomethin-ylide sehr sauerstoffempfindlich.

Die cis-Konfiguration von 55 ergab sich aus den im folgenden beschriebenen Cycloaddukten, wenn man eine conrotatorische Ringöffnung zugrunde legte.

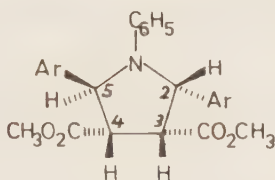
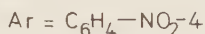
2. Fumarsäure- und Maleinsäure-dimethylester als Dipolarophile



56



57



58

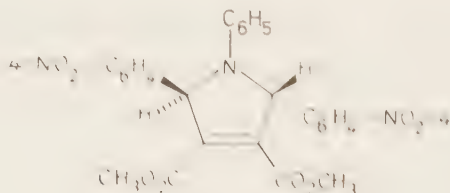
Mit Fumarsäuredimethylester in siedendem Toluol vereinigte sich 55 zu den Addukten 56 und 57, die zu 97% gebildet wurden und im 85:15-Verhältnis anfielen. Beide Pyrrolidine zeigten im Kernresonanzspektrum ein Singulett für die Estermethyl-Protonen, was ein Symmetrieelement in den Fumarester-Addukten anzeigt. Die Wahrung der trans-Konfiguration der Estergruppen des Dipolarophils zwingt zur Annahme trans-ständiger Arylgruppen; beide Addukte besitzen eine zweizählige Symmetrieachse. Mit τ 6.35 in 56 und 6.50 in 57 zeigen die Estergruppen nur einen geringen Unterschied, fast ebenso gering wie die Triphenylpyrrolidine 23a und 24a. Das Multiplett des 3- und 4-H ist in 56 um 6.35, in 57 um 5.80 zentriert. Die stärkere Entschirmung der Ringprotonen durch trans-vic.-Aryl weist 57 die cis,trans,cis-Konfiguration zu; in 56 muß somit das all-trans-Isomere vorliegen.

Das schwerlösliche Maleinesteraddukt 58 wurde nach 48 Stunden Reaktionszeit in Toluol bei 100°C in 55% Ausbeute isoliert. Die beiden Estersignale bei τ 6.75 und 6.32 zeigen cis-vic.-Aryl für das 3-CO₂CH₃ und trans-vic.-Aryl für das 4-CO₂CH₃ an. Auch die

Komplexität des Ringprotonen-Spektrums weist auf vier nicht-äquivalente Ringprotonen in 58.

3. Addukt des Acetylendicarbonsäure-dimethylesters

Zu 68% wurde das Cycloaddukt 59 aus 55 mit überschüssigem Di-
polarophil nach 20-stündiger Reaktion in siedendem Toluol erhalten.



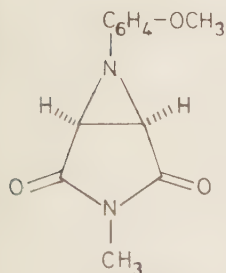
59

Die Annahme trans-ständiger Nitrophenyl Gruppen stützt sich auf die chemische Verschiebung der 2,5-Ringprotonen. In 56 und 57 sind 2- und 5-H um 0.17 bzw. 0.11 ppm zu tieferem Feld verschoben als in den entsprechenden 1,2,3-Triphenyl-pyrrolidinen 23a und 24a. Das 3-Pyrrolin 20 besitzt ein Zwei-Protonen-Singulett bei τ 3.75; das entsprechende Signal bei τ 3.55 muß ebenfalls auf trans-Ringprotonen in 2- und 5-Stellung von 59 zurückgehen.

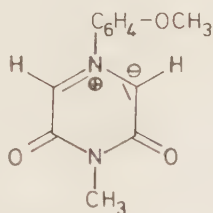
F. Photochemische Versuche mit 1(4-Methoxyphenyl)-aziridin 2,3-dicarbonsäure-methylimid

Aus strukturellen Gründen kann das bicyclische Aziridin 60 nicht den 3-gliedrigen Ring conrotatorisch öffnen; die Diacylimid-Gruppe

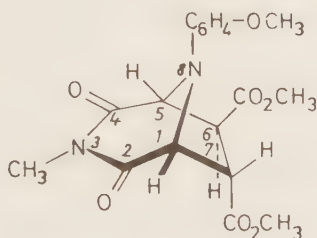
ist nicht in der Lage, die endo- und exo-Position des Azomethinylids zu überspannen. Die thermische Disrotation dagegen wäre geometrisch möglich, wird aber durch die Orbitalsymmetrie verboten und ist in diesem Fall nicht erzwingbar, wie HUISGEN und MÄDER (Lit. 84) an 60 und OIDA und OHKI (Lit. 85) an einem ähnlichen System zeigen konnten.



60



61



62

Photochemisch aber bietet die Disrotation den von Struktur und Orbitalsymmetrie erlaubten Ablauf. HUISGEN und MÄDER (Lit. 84) fingen das monocyclische Azomethin-ylid 61 in situ mit Acetylen= dicarbonsäure-dimethylester ab. Bei der Suche nach anderen geeigneten Dipolarophilen erwiesen sich Benzonitril und Cyclo= octatetraen als zu wenig reaktiv. Dagegen gelangte ich nach 5-stündiger Bestrahlung von 60 mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner in Gegenwart überschüssigen Fumarsäure-dimethylesters in Dioxan zu 65% 62.

Die Modellbetrachtung des bicyclischen Addukts 62 verrät, daß von den vier Pyrrolidin-Ringprotonen das 5-H mit dem 6-H einen inter-

planaren Winkel von $\sim 90^\circ$ einschließt, während sich für 1- und 7-H $\sim 25^\circ$ ergibt. Das Singulett des 5-H bei τ 4.99 zeigt das Erlöschen der koppelnden Wechselwirkung an. Die verbleibenden Ringprotonen bilden ein ABX-System, das um τ 5.1 für 1-H und 6.1 für 6- und 7-H zentriert ist (Abb. 23). Die Überlagerung des AB-Teiles durch die Methylsignale verbietet die vollständige Analyse.

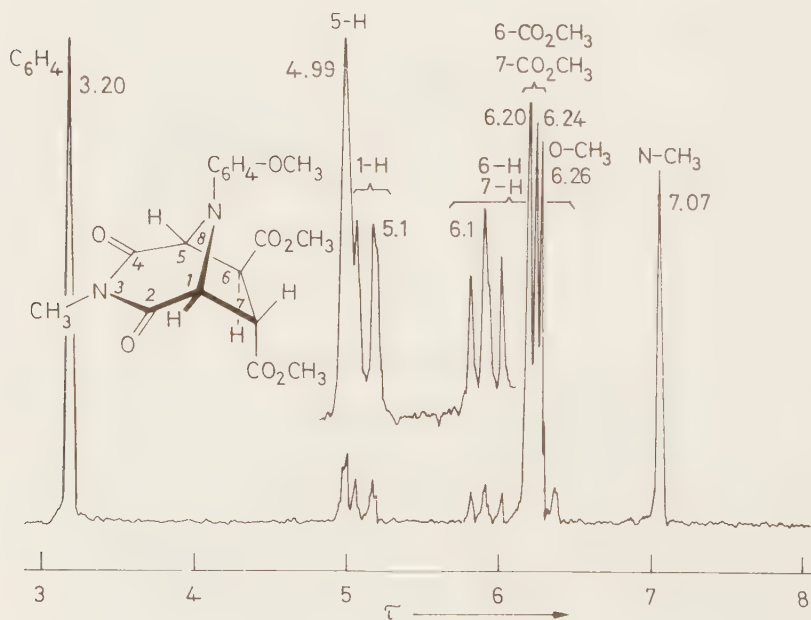


Abb. 23. ^1H -NMR-Spektrum des 3-Methyl-8-(4-methoxyphenyl)-3,8-diaza-bicyclo-3.2.1 octan-6,7-dicarbonsäure-dimethylesters (62) bei 60 MHz in CDCl_3 mit TMS als internem Standard

Nicht nur die disrotatorische Ringöffnung, sondern auch die disrotatorische Cyclisierung von 61 sollte thermisch symmetrie-verboten sein. Die Erwartung, daß sich hier das photochemisch erzeugte Azomethin-ylid 61 in Abwesenheit eines Dipolarophils anhäufen und optisch oder NMR-spektroskopisch beobachtbar werden sollte, erfüllte sich nicht. Auch die Bestrahlung von 60 in Essigester bei -50°C ließ keine gelbe Farbe erkennen. Entweder liegt das photostationäre Gleichgewicht weitgehend aufseiten des bicyclischen Aziridins 60, oder 61 unterliegt raschen thermischen oder photochemischen Folgereaktionen.

III. cis-trans-Isomerisierung einiger trisubstituierter Aziridine

A. 1,2,3-Triphenylaziridin

1. Kinetik und Thermodynamik

Die Isomerisierung des Aziridins cis-16 ohne Lösungsmittel führte nach 100 Stunden bei 150°C zu einer Gleichgewichtslage von cis : trans 79.5:20.5. Messungen zur Einstellung und Lage des Isomerisierungs-Gleichgewichts wurden in Adipinsäuredinitril und 1,2-Dichlorbenzol ausgeführt. Die Kernresonanzsignale der tert.-Ringprotonen machten eine zeitliche Verfolgung der Zu- oder Abnahme von cis- bzw. trans-16 möglich. Der Wunsch, alle kinetischen Untersuchungen einschließlich der Blitzspektroskopie im gleichen Solvens auszuführen, bestimmte die Wahl des Adiponitrils als Lösungsmittel. Es ist noch im fernen UV transparent und ließ Stabi-

lität gegenüber Dipolarophilen bei der dilatometrischen Messung erwarten. Die chemischen Verschiebungen der Ringprotonen des cis- und trans-Triphenylaziridins sind in vielen Lösungsmitteln (z.B. Chloroform, Tetrachloräthan) gleich, in Estern, Nitrilen und Aromaten dagegen verschieden. Auch der hohe Siedepunkt ließ Adiponitril geeignet erscheinen.

a. In Adiponitril

Bei einer Isomerisierung cis $\rightleftharpoons$ trans stellt sich das thermodynamische Gleichgewicht mit einer Geschwindigkeitskonstante ein, die der Summe der Konstanten k_I und k_{-I} für die Hin- und Rückreaktion erster Ordnung entspricht, gleichgültig von welchem Isomeren ausgegangen wird.



$$k_{\text{exp}} = k_{-I} + k_I$$

$$K = \frac{(\text{cis-16})_e}{(\text{trans-16})_e} = \frac{k_I}{k_{-I}}$$

Die Gleichgewichtslage K ermöglicht als zweites Bestimmungstück die Berechnung der Einzelkonstanten nach

$$k_I = \frac{k_{\text{exp}}}{K + 1} \quad ; \quad k_{-I} = \frac{k_{\text{exp}} \cdot K}{K + 1} \quad .$$

Da das Gleichgewicht zu 70 - 75% auf der Seite von cis-16 liegt,

empfahl es sich, den größeren Meßbereich, ausgehend von trans-16, spektroskopisch zu verfolgen. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte nach 1.Ordnung ohne Berücksichtigung der Nebenreaktionen, die zur Abnahme der Aziridin-Gesamtkonzentration führten. Leider war nämlich die Gleichgewichtseinstellung (mit und ohne Solvens) von Zersetzung begleitet. Wollte man diesem systematischen Fehler begegnen, müßte man Ausgangsstufe und Natur der Produkte kennen. Es sei hier vermerkt, daß Versuche, die Zersetzung kinetisch auszuwerten, keine brauchbaren Werte lieferten. Tab. 6 läßt den nicht reproduzierbaren Grad der Zersetzung erkennen. Die bereits erwähnte und experimentell nachgewiesene Sauerstoff-Empfindlichkeit der Azomethin-ylide läßt ungenügende bzw. ungleichmäßige Spülung der Meßproben mit Stickstoff als mitverantwortlich für die Nebenreaktionen vermuten. Möglicherweise sind Kettenreaktionen beteiligt.

Weiter unten wird gezeigt, daß man die cis-trans-Isomerisierung der Aziridine als Rotation des Azomethin-ylids mit vorgelagertem Ringöffnungs-Gleichgewicht behandeln darf. Eine von der Azomethin-ylid-Stufe ausgehende Zersetzungsreaktion würde, dem Gesetz der Parallelreaktionen folgend, zu einer scheinbaren Erhöhung der RG-Konstanten der cis-trans-Isomerisierung führen. Die nahezu quantitativen Ausbeuten der bei 100°C durchgeführten Cycloadditionen lehren, daß erst bei höherer Temperatur die Zersetzung beginnt. Es ist nicht auszuschließen, daß die simultan ablaufende Zersetzung systematische Fehler in den Geschwindigkeitskonstanten der cis-trans-Isomerisierung verursacht.

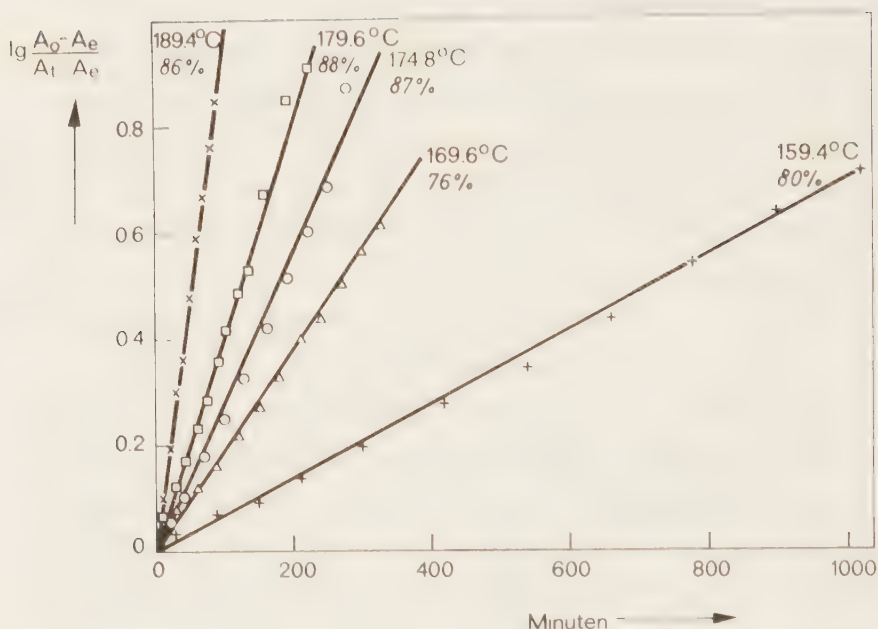


Abb. 24. Kinetik der Isomerisierung von trans-16 in Adiponitril bei verschiedenen Temperaturen. Die Prozentzahlen geben die Annäherung an das Gleichgewicht beim letzten Meßpunkt wieder.

Mit dem Rechenprogramm ARHEY 1 wurden aus diesen Geschwindigkeitskonstanten die Aktivierungsparameter nach ARRHENIUS und EYRING bestimmt (Tab. 8). Der Fehlerrechnung wurden Unsicherheiten von $\pm 10\%$ für die k-Werte und $\pm 0.5^\circ$ für die Temperatur zugrundegelegt. Bezeichnend ist, daß die Aktivierungsentropien innerhalb der Versuchsfehler liegen.

Tab. 6. RG-Konstanten und Gleichgewichtslagen für die Isomerisierung von trans-16 zu cis-16 bei verschiedenen Temperaturen in Adiponitril

Temp. °C	$10^5 k_{\text{exp}}$ sec ⁻¹	$10^5 k_{\text{I}}$ sec ⁻¹	$10^5 k_{-\text{I}}$ sec ⁻¹	<u>trans-16:cis-16</u>	Zersetzung nach (a) Halbwerts= zeiten in %
159.4	2.57 ⁺	0.68	1.89	26.3 : 73.7	59 (3.8)
169.6	7.10°	1.90	5.20	26.8 : 73.2	79 (5.4)
174.8	10.5	2.85	7.65	27.0 : 73.0	71 (4.5)
179.6	15.3	4.26	11.0	27.9 : 72.1	59 (8.3)
189.4	36.55	10.45	26.1	28.6 : 71.4	57 (7.3)
(160.0)	2.78				

+ von cis- und trans-16 aus bestimmt

° Mittelwert einer Doppelbestimmung

b. In 1,2-Dichlorbenzol

Die relativ starke Zersetzung in Adiponitril bot Veranlassung, die kinetischen Messungen in 1,2-Dichlorbenzol zu wiederholen. Die mit reinem cis-16 und trans-16 ausgeführte Messung war von geringerer Zersetzung begleitet (Tab. 7), die auch hier im Ausmaß nicht reproduzierbar war.

Die Übereinstimmung der Aktivierungsparameter in Tab. 8 bestätigt, daß man die Nebenreaktionen in erster Näherung innerhalb der recht erheblichen Fehlerspannen vernachlässigen kann. Tab. 6 zeigt einen

Tab. 7. RG-Konstanten und Gleichgewichtslagen für die Isomerisierung des 1,2,3-Triphenylaziridins (16) bei verschiedenen Temperaturen in 1,2-Dichlorbenzol

Temp.	$10^5 k_{\text{exp}}$	$10^5 k_{\text{I}}$	$10^5 k_{-\text{I}}$	<u>trans-16:cis-16</u>	Zersetzungsgrad nach (a) Halbwerts- zeiten in %; aus= gehend von	
°C	sec ⁻¹	sec ⁻¹	sec ⁻¹		<u>cis-16</u>	<u>trans-16</u>
159.5	3.18 ⁺	0.97	2.21	30.5 : 69.5	7	12 (6.6)
161.3	3.25	0.87	2.38	27.0 : 73.0	13	33 (4.9)
169.9	7.19	2.08	5.11	29.0 : 71.0	9	14 (10.5)
177.3	14.4	3.82	10.6	26.5 : 73.5	28	23 (11.0)
186.8	32.3	8.49	23.8	26.3 : 73.7	27	15 (19.9)
192.2	46.8	12.1	34.7	25.9 : 74.1		
(160.0)	2.92					

+ Dieser Wert fiel heraus und wurde für die Berechnung der Aktivierungsparameter nicht berücksichtigt.

mit steigender Temperatur zunehmenden Anteil von trans-16 im Gleichgewicht, während Tab. 7 einen abnehmenden trans-Anteil verrät. Angesichts der durch die simultane Zersetzung bedingten Fehlermöglichkeiten sei auf eine Diskussion verzichtet.

Die letzten k_{exp} -Werte der Tab. 6 und 7 wurden für 160°C aus den Eyring-Parametern berechnet; sie zeigen eine nur geringe Lösungs- mittelabhängigkeit von $(k_{\text{I}}+k_{-\text{I}})$ an. Dabei unterscheiden sich die beiden Solventien nicht wenig im empirischen Parameter der Lösungs-

Tab. 8. Aktivierungsparameter der Isomerisierung des 1,2,3-Tri-phenylaziridins (16)

	<u>trans-16</u> $\rightleftharpoons$ <u>cis-16</u>	<u>cis-16</u> $\rightarrow$ <u>trans-16</u>	<u>trans-16</u> $\rightarrow$ <u>cis-16</u>
a. in Adiponitril			
E_A (kcal/mol)	34.7 $\pm$ 2.0	35.8 $\pm$ 2.0	34.3 $\pm$ 2.1
$\lg A$	13.0 $\pm$ 1.0	12.9 $\pm$ 1.0	12.6 $\pm$ 1.0
$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	33.8 $\pm$ 2.0	34.9 $\pm$ 2.0	33.4 $\pm$ 2.1
$\Delta S^\ddagger$ (Clausius)	-2.0 $\pm$ 4.6	-2.2 $\pm$ 4.6	-3.6 $\pm$ 4.7
$\Delta G^\ddagger$ (120°C, kcal/mol)	34.6	35.7	34.8
b. in 1,2-Dichlorbenzol			
E_A (kcal/mol)	35.0 $\pm$ 2.0	34.2 $\pm$ 2.0	35.3 $\pm$ 2.0
$\lg A$	13.1 $\pm$ 1.0	12.2 $\pm$ 1.0	13.2 $\pm$ 1.0
$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	34.1 $\pm$ 2.0	33.3 $\pm$ 2.0	34.4 $\pm$ 2.0
$\Delta S^\ddagger$ (Clausius)	-1.2 $\pm$ 4.5	-5.6 $\pm$ 4.5	-1.2 $\pm$ 4.5
$\Delta G^\ddagger$ (120°C, kcal/mol)	34.6	35.5	34.9

Mittelpolarität, dem E_T -Wert von DIMROTH und REICHARDT (Lit. 86). Die bislang nicht tabellierten E_T wurden von mir zu 45.3 für Adiponitril und 38.5 kcal/mol für 1,2-Dichlorbenzol bestimmt (Lit. 87).

Eine signifikante Abhängigkeit der Gleichgewichtslage von der Polarisität war hier im Gegensatz zum 1(4-Methoxyphenyl)-aziridin-2,3-dicarbonsäuredimethylester (Lit. 88) nicht erkennbar. Allerdings zwingt der nicht verstandene unterschiedliche Temperaturgang zur Zurückhaltung.

2. Photochemisches Gleichgewicht

Die photochemische Adduktbildung zeigte, daß die Isomerisierung auch als Photoreaktion möglich ist. 5-stündige Bestrahlung von cis-16 in Dioxan bei 12°C mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe im Quarzgefäß führte zu einem 78:22-Gleichgewicht von cis- und trans-16. Der Zersetzungsgrad des Aziridins wechselte in verschiedenen Versuchen, was auf unterschiedlichen Sauerstoffgehalt der Lösungen zurückgeführt wird. Nach sorgfältigem Spülen der Lösung mit Reinst-Stickstoff fand bei gleicher Reaktionszeit fast keine Zersetzung statt; wurde dagegen mit Sauerstoff gespült, war nach 165 min kein Aziridin mehr vorhanden. Es gelang aber nicht, Zersetzungsprodukte zu isolieren oder zu identifizieren.

NOZAKI, FUJITA und NOYORI fanden gaschromatographisch bei der Bestrahlung von cis-16 in Cyclohexan CH-Insertionsprodukte von Phenylcarben und Benzalanilin, während in Alkoholen als Lösungsmittel Benzaldehydacetale, N-Benzylanilin, Alkylbenzyläther u.a. auftraten (Lit. 89). Alle Produkte lassen sich über die Azomethinylid-Zwischenstufe erklären. Phenylcarben entsteht dabei analog der bei Carbonyl-yliden bekannten photochemischen Zerfallsreaktion in Carbonylverbindung und Carben (Lit. 90).

B. Gleichgewichtslagen bei 2,3-diaryl-substituierten Aziridinen

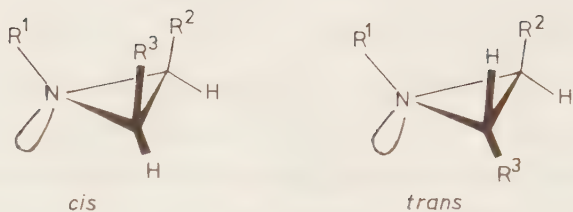
1. 1-Benzyl-2,3-diphenylaziridin (32) und 1-Benzyl-2(4-methoxyphenyl)-3(4-nitrophenyl)-aziridin

Trans-32 lagerte sich beim Erhitzen auf 160°C in 1,2-Dichlorbenzol in das cis-Isomere um, begleitet von starker Zersetzung; der An=

teil an trans-32 sank unter 20%, war aber nicht genauer mit NMR erfassbar. Trans-47 isomerisierte bereits bei 80°C mit einer Halbwertszeit von ungefähr 80 - 90 Minuten. Auch hier kann die Gleichgewichtslage mit <8% trans-47 nur ungenau angegeben werden. Erhitzte man cis-32 und cis-47 unter denselben Bedingungen, so waren die trans-Isomeren nicht mit NMR nachweisbar.

2. Allgemeine Diskussion

Ist die Bevorzugung des cis-Isomeren eine allgemeingültige Beobachtung ? Das Gleichgewicht des 1(4-Methoxyphenyl)-aziridin-2,3-dicarbonesters (7) liegt in Tetrachlorkohlenstoff zu 78% auf Seiten von trans-7. Mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels verschiebt sich das Gleichgewicht bis zu 47% cis-7 in 1,3-Dioxolanon-(2) (Lit. 88). LUTZ und TURNER fanden bei der basenkatalysierten Isomerisierung von 1-Benzyl-2,3-dibenzoylaziridin eine steigende Bevorzugung des cis-Isomeren in Lösungsmitteln zunehmender Polarität; in Dimethylsulfoxid fand man 84% cis-Verbindung im Gleichgewicht (Lit. 91). Die thermische Isomerisierung des 1-Cyclohexyl-2-cyano-3-phenyl-aziridins führte zu einem 60:40 Gleichgewicht von cis- und trans-Isomeren (Lit. 36). Dagegen stehen in isomeren Oxiranen benachbarte Phenylgruppen bevorzugt trans-ständig zueinander (Lit. 42, 92). Es darf bei einem Vergleich aber nicht übersehen werden, daß Aziridine auch am dritten Ringglied substituiert sind. So besitzen cis- wie trans-Verbindung eine cis- und zwei trans-Wechselwirkungen. Dabei wird angenommen, daß beim cis-Isomeren praktisch keine Gleichgewichtskonzentration des all-cis-Invertomeren auftritt,



während beim trans-Isomeren die N-Inversion zu Populationen der beiden Konformeren führt, die umso ähnlicher sind, je mehr sich der Raumanpruch von R^2 und R^3 der Gleichheit nähert. Allerdings verursacht eine mögliche Wechselwirkung des N-Orbitals, das das freie Elektronenpaar birgt, mit R^2 und R^3 eine zusätzliche Komplikation.

Warum tritt bei 1,2,3-Triphenylaziridin eine Abweichung vom erwarteten cis,trans-Verhältnis = 1 auf ? Unterschiedliche C-C und C-N-Bindungslängen könnten Unterschiede in der van der Waals-Repulsion von cis-Substituenten zur Folge haben. Die Mikrowellenspektroskopie einiger Aziridine erbrachte die Strukturdaten der Tab. 9. In Äthylenimin, 1-Methyl- und 1-Chlor-aziridin sollten bei 2,3-Substitution trans-Verbindungen günstiger sein. Im 1-Phenylaziridin tritt Umkehr ein, wenn die Daten korrekt sind; eine Begründung der Umkehr ist nicht einsichtig. Triphenylaziridin würde sich einfügen. Die 1-Benzyl-2,3-diaryl-aziridine dagegen entsprechen dem 1-Methylaziridin und sollten deshalb die trans-Konfiguration bevorzugen; das Experiment lehrt das Gegenteil. Erst Messungen an den untersuchten Aziridinen selbst würden verbindliche Aussagen erlauben. Der Einfluß von 2,3-Substituenten

Tab. 9. Bindungslängen in Aziridinen (Lit. 93)

Bindungslängen in Å	Äthylenimin	1-Methyl-	1-Chlor- aziridin	1-Phenyl-
C-C	1.480	1.479 ^a	1.481	1.54
C-N	1.488	1.488 ^a	1.489	1.46

a abgeschätzt

auf die Struktur wurde aber bisher nicht untersucht. Es erscheint mir zweifelhaft, ob unterschiedliche CC- und CN-Bindungsabstände die Gleichgewichtslage bedeutend beeinflussen.

Wenn das Beispiel cis-16 verallgemeinerbar ist, geht die Begünstigung des cis-Isomeren mit einer geringeren Reaktivität parallel. Möglicherweise spielt die Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoff eine Rolle. Daß im Falle des cis-2,3-Diphenylaziridins das Gleichgewicht ganz auf Seiten des Invertomeren liegt, in dem sich freies Elektronenpaar und Phenylgruppen auf derselben Ringseite befinden, weiß man aus kernresonanzspektroskopischen Messungen (Lit. 94). Man könnte daran denken, daß hier wie im cis-Triphenylaziridin eine bindende Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar am Stickstoff und dem LUMO cis-ständiger π -Substituenten zustande kommt; cis-2,3-disubstituierte Aziridine sollten von zwei solcher Wechselwirkungen profitieren. Später werden wir sehen, daß eine solche Stabilisierung nicht in der Lage ist, die unterschiedlichen cis, trans-Reaktivitäten zu erklären.

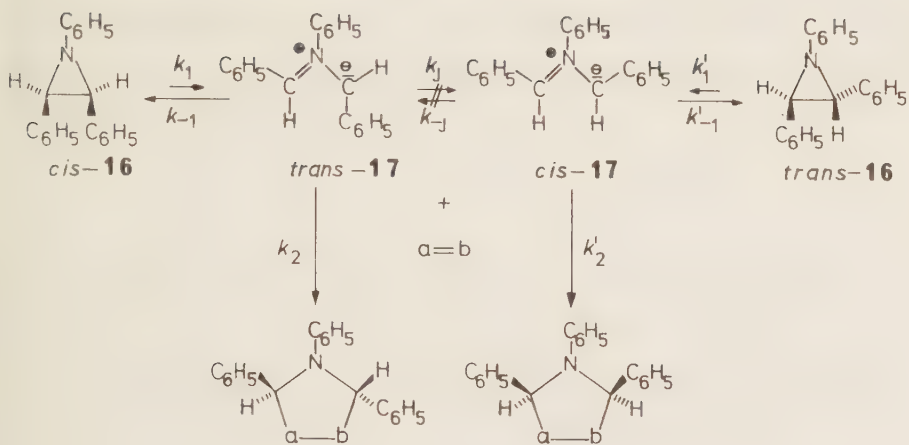
IV. Geschwindigkeitskonstanten der Ringöffnung des cis- und trans-1,2,3-Triphenylaziridins

A. Dilatometrische Methode und Formalkinetik

Die Vereinigung zweier Moleküle führt zu einer Volumenverminderung, deren Proportionalität mit dem Reaktionsablauf mit Hilfe der dilatometrischen Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante von Cycloadditionen benutzt werden kann (Lit. 95). In einer dem Reaktionsgefäß angeschmolzenen Präzisionskapillare läßt sich die Volumenkontraktion am Absinken des Meniskus der Reaktionslösung verfolgen. Nur Reaktionen erster Ordnung - die Halbwertszeit ist hier konzentrationsunabhängig - lassen sich mit der Dilatometrie erfassen; die Nullzeit des Reaktionsbeginns ist nicht genau definiert, da die Reaktion schon beim Aufheizen des Dilatometers einsetzt. Ein großer Dipolarophil-Überschuß erlaubt es dabei, die bimolekulare Reaktion nach pseudoerster Ordnung auszuwerten, wobei die Steighöhen h unmittelbar mit den Konzentrationen gleichgesetzt werden:

$$k_d \cdot t = \ln \frac{h_o - h_{\infty}}{h_t - h_{\infty}} \quad (2)$$

In Schema 5 wird vereinfachend angenommen, daß elektrocyclische Ringöffnung und Ringschluß ausschließlich conrotatorisch stattfinden; die Rotation des Azomethin-ylids wäre damit für den Wechsel der sterischen Reihe allein verantwortlich. Aus cis-16 wird das Azomethin-ylid trans-17 gebildet, dem sich jetzt in



Schema 5

Gegenwart eines Dipolarophils drei Reaktionsmöglichkeiten bieten; es schließt unter Rückbildung des Aziridins den Ring, es reagiert mit dem Dipolarophil $a=b$ zum Cycloaddukt oder es isomerisiert zu *cis*-17. Diese letzte Möglichkeit können wir hier vernachlässigen, da

$$k_2D, k_{-1} \gg k_J, \quad k'_2D, k'_{-1} \gg k_{-J}.$$

Die Isomerisierung wird erst oberhalb 150°C beobachtbar, während die Cycloaddition schon bei 100° C abläuft. Wir sahen oben, daß auch wenig reaktive Dipolarophile mit *cis*-16 oder *trans*-16 stereospezifisch abreagieren.

HUISGEN und MIETZSCH ermittelten die Formalkinetik für eine bimolekulare Cycloaddition mit vorgelagerter Gleichgewichts-

reaktion erster Ordnung (Lit. 95). Für die dilatometrisch gemessene Geschwindigkeitskonstante k_d erster Ordnung gilt mit D = Dipolarophil-Konzentration der allgemeine Ausdruck:

$$k_d = \frac{k_1 \cdot k_2 D}{k_{-1} + k_2 D} \quad (3)$$

Gl. (3) kann zur Gleichung einer Geraden umgeformt werden, wenn man k_d als Funktion von k_d/D betrachtet. Diese Darstellung nach Gl. (4) sei im folgenden BODENSTEIN-Diagramm genannt, da der Ableitung das Prinzip des quasistationären Zustandes zugrunde liegt.

$$k_d = k_1 - \frac{k_{-1}}{k_2} \cdot \frac{k_d}{D} \quad (4)$$

Wird mit einem sehr reaktiven Dipolarophil $k_2 D \gg k_{-1}$, gibt k_d direkt die Ringöffnungs-Konstante k_1 wieder. In diesem Fall beeinflusst eine Änderung der Dipolarophil-Konzentration nicht die dilatometrische Konstante k_d . Die Ringöffnung ist der allein geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Cycloaddition. Der andere Extremfall $k_{-1} \gg k_2 D$ bedeutet ein voll eingestelltes Gleichgewicht zwischen Aziridin und Azomethin-ylid. In diesem Fall ist k_d proportional $k_2 D$; k_d wird linear mit der Dipolarophil-Konzentration steigen.

Es stellte sich heraus, daß für cis- und trans-16 k_{-1} und $k_2 D$ von vergleichbarer Größe sind, so daß die Resultate mit Gl. (3) und (4) beschrieben werden müssen. Dabei steigt k_d nicht linear mit der Dipolarophil-Konzentration D , sondern erreicht mit an=

steigendem D ein Plateau. Im BODENSTEIN-Diagramm entspricht der Ordinatenabschnitt gemäß Gl. (4) k_1 und die Steigung der Geraden ist ein Maß für das Verhältnis der um trans-17 konkurrierenden Geschwindigkeitskonstanten.

$$\tan \beta = - \frac{k_{-1}}{k_2} \quad (5)$$

Analoge Überlegungen gelten für die Ringöffnung von trans-16.

B. Konzentrationsabhängigkeit der dilatometrischen Geschwindigkeitskonstante und Ermittlung der Ringöffnungskonstante

Die dilatometrische Technik gehört zu den präzisesten Methoden der Geschwindigkeitsmessung, wenn alle Voraussetzungen erfüllt sind:

1. Die Cycloaddition muß quantitativ ablaufen. Tetracyanäthylen, das sich bei analogen Messungen mit 1(4-Methoxyphenyl)-aziridin-2,3-dicarbonensäuredimethylester bewährte (Lit. 88), war hier ungeeignet, während die Umsetzung mit Fumarsäure-diäthylester die Voraussetzung erfüllte.

2. Das Solvens muß resistent gegen das Dipolarophil sein.

3. Um die Ringöffnungskonstante k_1 zu messen, darf man nicht in das Gebiet rücken, in welchem k_{-1} sehr viel größer als $k_2 D$ wird, m.a.W., man muß sich hochaktiver Dipolarophile bedienen, um k_2 genügend groß zu machen. Diäthylfumarat entspricht auch dieser Forderung.

Die Auswertung der Messungen nach Gl. (2) liefert ausgezeichnete Geraden bis zu hohen Umsätzen; Abb.50 im Versuchsteil bietet

einige Beispiele. Für jede Temperatur wurden Messungen mit vier verschiedenen Dipolarophil-Konzentrationen, etwa einen Faktor von 3 überstreichend, ausgeführt. Die Daten der Tab. 10 zeigen, daß k_d bei tiefer Temperatur (101°C) geringfügig, aber wohl doch signifikant, bei höherer Temperatur stärker von D abhängt. Die graphische Wiedergabe in Abb. 25 ergibt Kurvenzüge, die sich einem temperaturabhängigen Plateauwert nähern.

Die graphische Darstellung im BODENSTEIN-Diagramm (Abb. 26) bringt Geraden mit sehr unterschiedlicher Steigung an den Tag. Die Unterschiede sind so groß, daß die Daten für 101° und 110°C erst im veränderten Maßstab der Abb. 27 zur Geltung kommen. Die Extrapolation auf unendlich großes D, d.h. auf $k_d/D = 0$, liefert die k_1 -Werte, die in Tab. 10 aufgenommen wurden.

Diese Extrapolation erscheint etwas gewagt. Überdies werden auf den beiden Achsen der Abb. 26 und 27 voneinander abhängige mathematische Größen aufgetragen; eine Linearität solcher Beziehungen verbürgt noch keine Präzision. Die Parameter k_1 und k_{-1}/k_2 , aus Achsenabschnitten und Steigungen des BODENSTEIN-Diagramms ermittelt, erlauben jetzt aber eine Berechnung der Kurvenzüge für das Diagramm k_d gegen D gemäß Gl. (3). Dazu dividiert man in Gl. (3) Zähler und Nenner durch k_2 und gelangt zu

$$k_d = \frac{k_1 D}{\frac{k_{-1}}{k_2} + D} \quad .$$

Die Übereinstimmung der berechneten Kurvenzüge in Abb. 25 mit den eingetragenen Meßwerten überzeugt von der ausreichenden Genauigkeit.

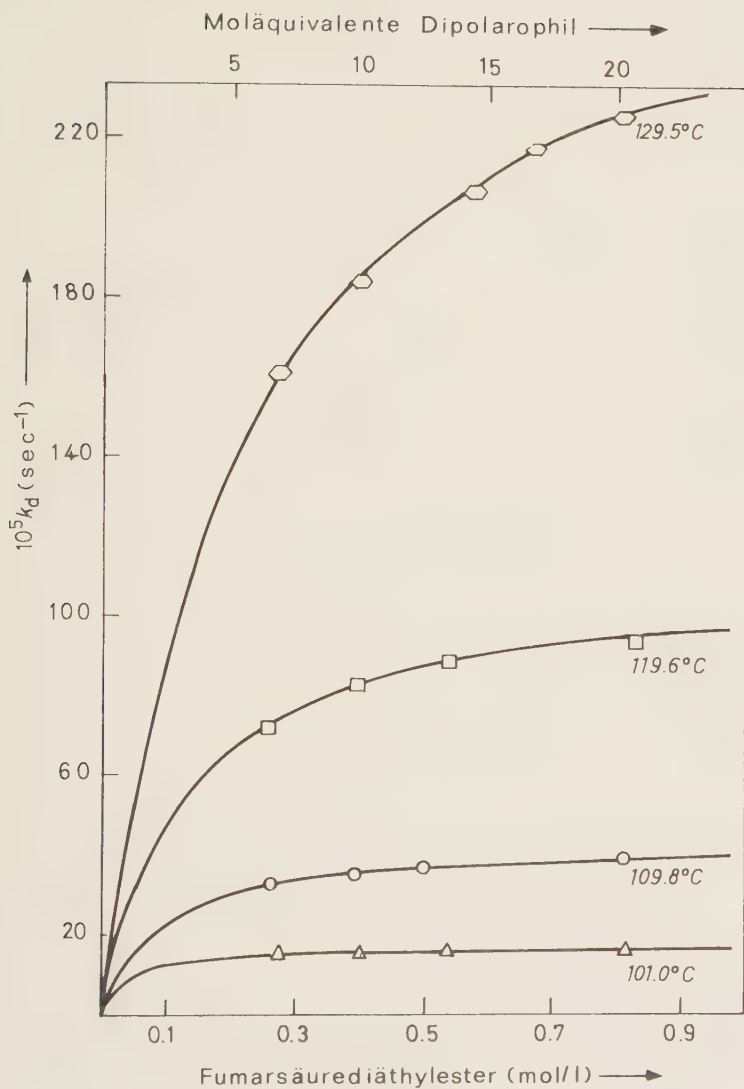


Abb. 25. Dilatometrische Geschwindigkeitskonstanten für die Um=setzung des cis-1,2,3-Triphenylaziridins mit Fumarsäure-diäthyl=ester in Abhängigkeit von der Dipolarophil-Konzentration bei verschiedenen Temperaturen in Adiponitril; Kurvenzüge berechnet (siehe Text)

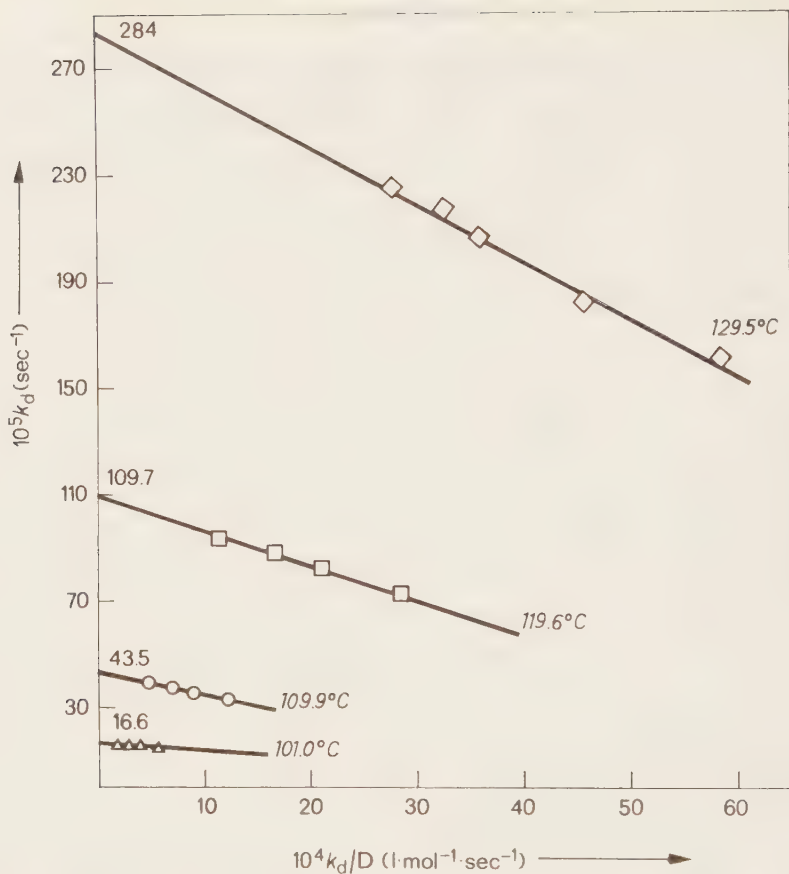


Abb. 26. Dilatometrische RG-Konstanten der Umsetzung von cis-16 (40 mmol/l) mit Fumarsäure-diäthylester in Adiponitril im BODEN=STEIN-Diagramm

Der Fehler in k_d beträgt etwa $\pm 2\%$. Zur Ermittlung von k_1 muß man über einen großen Bereich extrapolieren; eine weitere Variation der Fumarester-Konzentration in weiteren Grenzen erscheint wünschenswert. Dieser sind aber Grenzen gesetzt. Bei zu geringer Dipolarophil-Konzentration verläßt man den Bereich pseudoerster

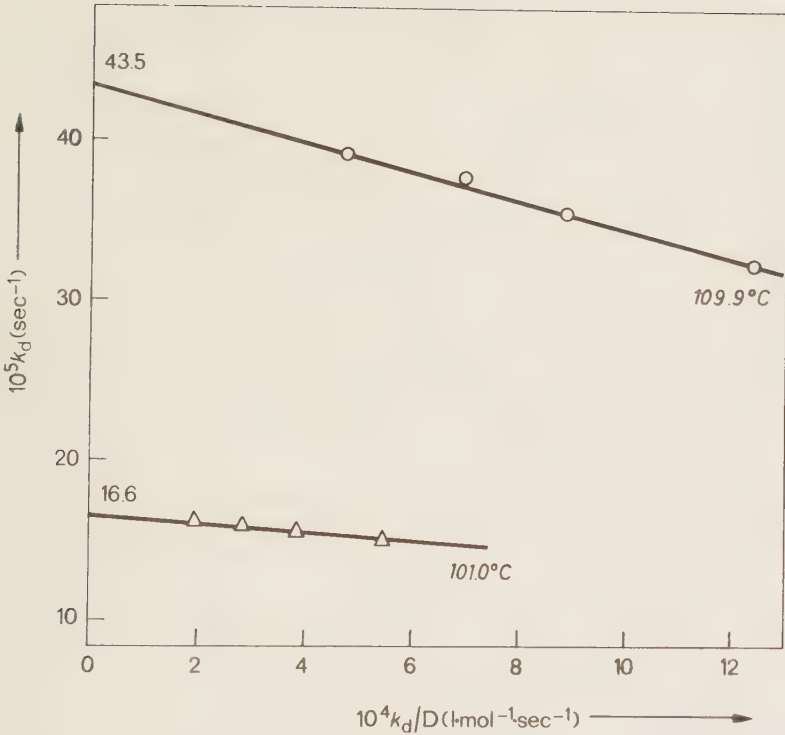


Abb. 27. Dilatometrische RG-Konstanten der Umsetzung von cis-16 (40 mmol/l) mit Fumarsäurediäthylester in Adiponitril bei 101° und 110° im BODENSTEIN-Diagramm

Reaktionsordnung, bei zu hoher wird das Lösungsmittel zu stark durch den Ester verändert. Variation der Geraden im BODENSTEIN-Diagramm führte zu einer Abschätzung des Fehlers in k_1 mit $\pm 10\%$.

Die mit der Temperatur zunehmende Geradensteigung in Abb. 26 ist auffallend. Die Steigung $-k_{-1}/k_2$ beinhaltet das Verhältnis von

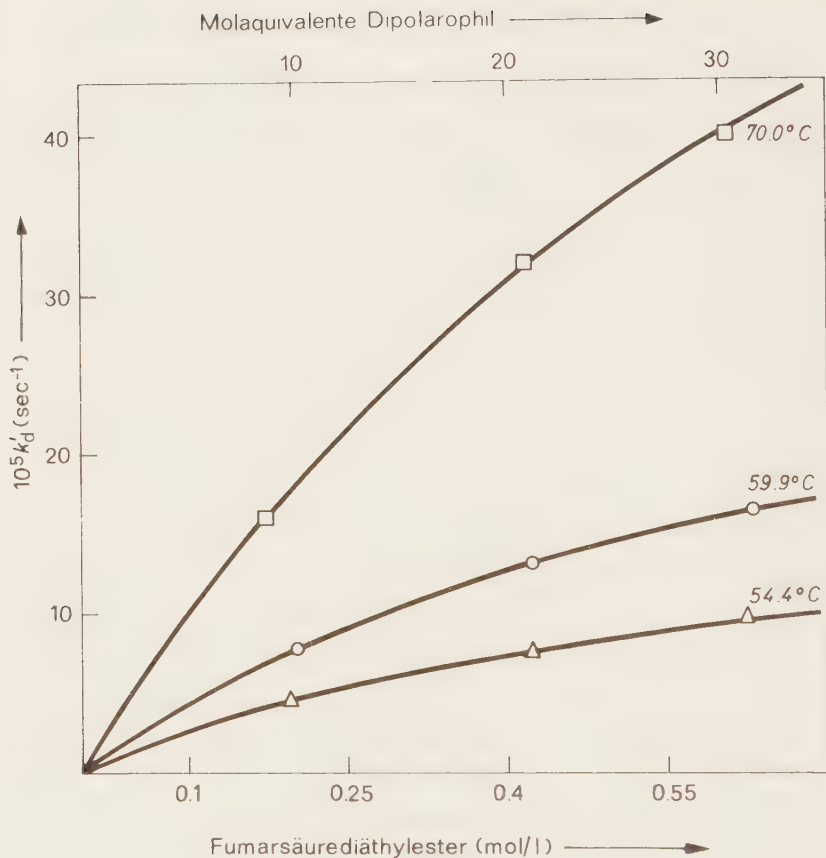


Abb. 28. Dilatometrische Geschwindigkeitskonstanten für die Umsetzung des trans-1,2,3-Triphenylaziridins (trans-16) mit Fumarsäure-diäthylester in Adiponitril bei verschiedenen Temperaturen; Kurvenzüge berechnet (siehe Text).

Ringschluß zu Cycloaddition. Die Geradensteigung bei 101.0°C beträgt $k_{-1}/k_2 = 0.03$. Das bedeutet, daß bei einer Fumaresterkonzentration von 0.5 mol/l von 100 Azomethin-ylid-Molekülen 94

Tab. 10. Dilatometrische Geschwindigkeitsmessung des cis-1,2,3-Tri-phenylaziridins (cis-16) (40 mmol/l) mit Fumarsäurediäthylester in Adiponitril

Temp. °C	Fumarsäurediäthylester			$10^5 k_d$ (sec ⁻¹)	$10^4 k_d/D$ (l.mol ⁻¹ .sec ⁻¹)	$10^5 k_1$ (sec ⁻¹)
	D _O (mmol/l)	Moläquivalente bezogen auf <u>cis</u> -16	D(korr) ⁺ (mmol/l)			
84.0	442	11.0	398	2.81		2.86
	602	15.0	550	2.92		
	604	15.1	552	2.82		
	915	22.9	849	2.91		
90.1	336	8.4	295	5.28		5.29
	450	11.3	403	5.29		
	601	15.0	536	5.52		
	928	23.2	856	5.29		
101.0	314	7.8	272	14.9	5.48	16.6
	450	11.2	399	15.4	3.86	
	605	15.1	555	15.8	2.85	
	893	22.3	817	16.2	1.98	
109.9	303	7.6	260	32.3	12.42	43.5
	452	11.3	399	35.5	8.90	
	600	15.0	538	37.8	7.02	
	902	22.5	820	39.2	4.78	
119.6	301	7.5	256	72.8	28.4	109.7
	449	11.2	394	82.4	20.9	
	603	15.1	537	88.4	16.5	
	921	23.0	832	93.7	11.2	
129.5	325	8.2	277	162	58.5	284
	460	11.3	401	183	45.6	
	651	16.2	578	207	35.8	
	752	18.7	671	218	32.5	
	900	22.4	808	225	27.8	

+ Die Korrektur wird im experimentellen Teil erläutert.

cycloaddieren und 6 zum Aziridin zurückkehren. Bei 129.5°C ist $k_{-1}/k_2 = 0.21$. Bei derselben Dipolarophil-Konzentration gehen nur mehr 70 Mole= kühle Cycloaddition ein, 30 schließen wieder den Ring.

Die Messungen mit cis-16 bei 90.1° und 84.0°C (Tab. 10) lassen keine gerichtete Abhängigkeit von der Fumarester-Konzentration mehr erkennen. Vielmehr schwanken die k_d -Werte nur mehr um einen Mittelwert, der in der letzten Spalte der Tab. 10 wiedergegeben ist.

Tab. 11. Dilatometrische Geschwindigkeitskonstanten der Umsetzung des trans-16 (20 mmol/l) mit Fumarsäure-diäthylester in Adiponitril

Temp.	Fumarsäurediäthylester			$10^5 k'_d$	$10^4 k'_d/D$	$10^5 k'_j$
°C	D _O	Moläquivalente	D _{korrr}	(sec ⁻¹)	(l.mol ⁻¹ .sec ⁻¹)	(sec ⁻¹)
	(mmol/l) bezogen auf <u>trans-16</u>			(mmol/l)		
54.4	213	10.6	195	4.65	2.38	18.1
	445	22.2	421	7.43	1.76	
	652	32.4	623	9.72	1.56	
59.9	223	11.1	204	7.82	3.83	33.7
	450	22.5	424	13.0	3.05	
	661	33.0	631	16.4	2.59	
70.0	195	9.7	172	15.8	9.18	101.8
	450	22.5	416	31.8	7.66	
	655	32.7	608	39.8	6.61	

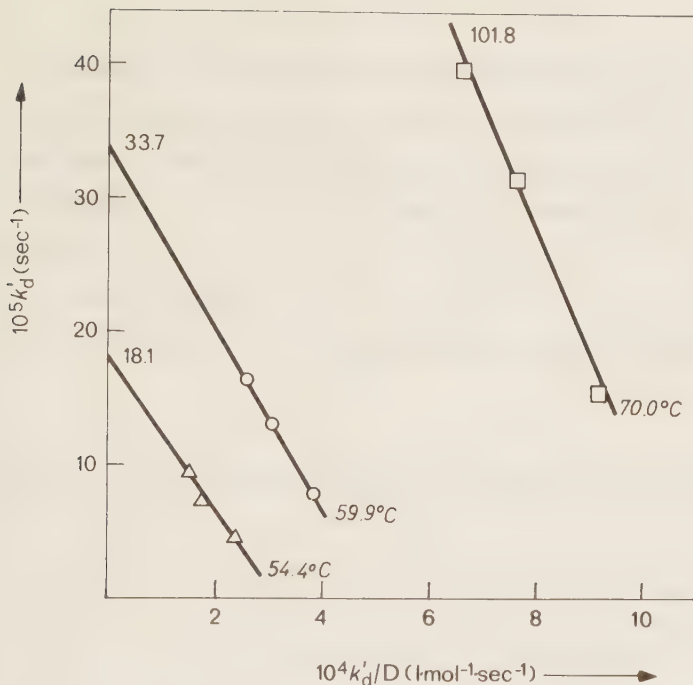


Abb. 29. Dilatometrische RG-Konstanten der Umsetzung von trans-1,2,3-Triphenylaziridin (trans-16) (20 mmol/l) mit Fumarsäurediäthylester in Adiponitril im BODENSTEIN-Diagramm

Wie kommt die auffallende Abhängigkeit der Steigungen im BODENSTEIN-Diagramm (Abb. 26) von der Temperatur zustande? Der elektrocyclische Ringschluß mit k_{-1} läßt eine geringe Aktivierungsenergie erwarten, also einen hohen Temperaturkoeffizienten erwarten. Demgegenüber sind 1,3-dipolare Cycloadditionen durch große negative $\Delta S^\ddagger$ -Werte und mäßige $\Delta H^\ddagger$, welche die Temperaturabhängigkeit bestimmen, charakterisiert. Das Verhältnis k_{-1}/k_2 , also die negative Steigung, muß daher mit der Temperatur kräftig zunehmen.

Abb. 28 und Tab. 11 zeigen analoge Ergebnisse der Umsetzung von trans-16 mit Fumarester. Nicht nur die Ringöffnungskonstante k_1' ist hier viel größer als bei cis-16. Auch die Recyclisierung mit k_1' ist soviel rascher, daß selbst bei 54°C das Verhältnis von Ringschluß zu Cycloaddition (0.5 mol/l Dipolarophil) noch zu 54:46 gefunden wird. Daher sind die Geraden im BODENSTEIN-Diagramm (Abb. 29) bei gleichem Achsenmaßstabsverhältnis steiler als in Abb. 26.

C. Temperaturabhängigkeit und Aktivierungsparameter der Ringöffnung

Aus den extrapolierten k_1 und k_1' -Werten bei verschiedenen Temperaturen wurden mit dem Rechenprogramm ARHEY 1 die Aktivierungsparameter nach ARRHENIUS und EYRING ermittelt (Tab. 12). Dabei wurde ein Fehler in den k -Werten von $\pm 10\%$ und in der Temperatur von $\pm 0.1^\circ$ angenommen.

Die Aufteilung der freien Aktivierungsenthalpie verrät eine nur wenig von Null verschiedene Aktivierungsentropie; nicht einmal das negative Vorzeichen ist im Rahmen der Versuchsfehler gesichert. Das kleine $\Delta S^\ddagger$ erscheint sinnvoll, da im Zuge der Ringöffnung kaum eine Änderung im Bestand an Translations- und Rotationsfreiheitsgraden eintritt, m.a.W., ein starres Molekül wird in ein neues starres Molekül umgewandelt.

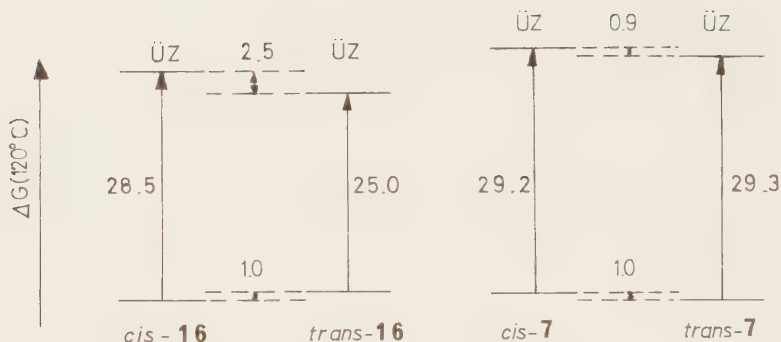
Die größere Reaktionsbereitschaft des trans-Aziridins zeigt sich an extrapolierten RG-Konstanten; bei 100°C öffnet trans-16 den Ring 121 mal rascher als cis-16. Dies war ein bisher unbekannter Effekt in der Aziridin-Reihe. Schema 6 vergleicht die Energie=

unterschiede zwischen den Aziridinen cis- und trans-16 (abgeschätzt aus den Gleichgewichtslagen der Tab. 6) und cis- und trans-1(4-Methoxyphenyl)-aziridin-dicarbonester (7) (Lit. 88) und den Übergangszuständen auf dem Weg zu den entsprechenden Azomethin-yliden.

Tab. 12. Aktivierungsparameter der Ringöffnung von cis- und trans-16 in Adiponitril

	E_A (kcal/mol)	$\lg A$	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (Clausius)	$\Delta G^\ddagger$ (120°C) (kcal/mol)
<u>cis</u> -16	28.8	13.0	28.0	- 1.3	28.5
	± 1.0	± 0.6	± 1.0	± 1.0	
<u>trans</u> -16	24.8	12.8	24.1	- 2.3	25.0
	± 2.1	± 1.4	± 2.1	± 6.1	

Das HAMMOND-Prinzip läßt erwarten, daß die Übergangszustände der Aziridin-Ringöffnung den Azomethin-yliden näher stehen als den Aziridinen, da es sich um eine endergonische Reaktion handelt. Für die Stabilisierung eines Allylanions und damit auch des isoelektronischen Azomethin-ylids spielt die Planarität an den Kohlenstoffatomen 1 und 3 eine Rolle. Modellbetrachtungen legen nahe, daß mit Carbonester-Resten in exo,exo- wie in endo,exo-Anordnung des Azomethin-ylids eine planare Einstellung noch möglich ist. Die Ringöffnung von trans-7 zum exo,exo-disubstituierten Azomethin-ylid



Schema 6

genießt keinen Vorzug vor der von cis-7, wenn man das unterschiedliche Energieniveau von cis- und trans-7 berücksichtigt. Dagegen kann sich bei der Ringöffnung von cis-16 der große endo-Phenylrest in der trans-Konfiguration des Azomethin-ylids aufgrund der Wechselwirkung mit dem endo-H nicht mehr koplanar einstellen. Eine Destabilisierung dieses Heteroallylanions ist die Folge. Ein Teil der $\Delta\Delta G^\ddagger = 3.5$ kcal/mol für die Ringöffnung von cis-16 und trans-16 läßt sich wohl so erklären. Weitere Ergebnisse zeigen weiter unten, daß noch zusätzliche Effekte mitwirken.

D. Konkurrenz von Ringschluß und Cycloaddition

Cycloaddition und Ringschlußreaktion der Azomethin-ylide cis- und trans-17 konkurrieren miteinander. Die Steigung gemäß Gl. (5) bot dabei ein Maß für diese Konkurrenz.

$$\tan \beta = - \frac{k_{-1}}{k_2} \quad (5)$$

Logarithmiert, nimmt (5) folgende Form an:

$$\ln (-\tan \beta) = \ln k_{-1} - \ln k_2 \quad (6)$$

Setzt man in Gl. (6) die Eyring-Beziehung

$$\ln k = - \frac{\Delta G^\ddagger}{R T} - \ln \frac{h}{k_B T}$$

ein, ergibt sich Gl. (7).

$$\ln (-\tan \beta) = - \frac{\Delta G_{-1}^\ddagger}{R T} + \frac{\Delta G_2^\ddagger}{R T} ;$$

$$- R T \ln (-\tan \beta) = \Delta G_{-1}^\ddagger - \Delta G_2^\ddagger \quad (7)$$

In Gl. (7) kann $\Delta G^\ddagger$ nach $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$ aufgelöst werden:

$$\begin{aligned} - R T \ln (-\tan \beta) &= \Delta G_{-1}^\ddagger - \Delta G_2^\ddagger = \Delta H_{-1}^\ddagger - T \Delta S_{-1}^\ddagger - \Delta H_2^\ddagger + T \Delta S_2^\ddagger ; \\ &= (\Delta H_{-1}^\ddagger - \Delta H_2^\ddagger) - T (\Delta S_{-1}^\ddagger - \Delta S_2^\ddagger) ; \end{aligned}$$

$$R \ln (-\tan \beta) = - \frac{\Delta H_1^\ddagger - \Delta H_2^\ddagger}{T} + (\Delta S_{-1}^\ddagger - \Delta S_2^\ddagger) \quad (8)$$

Dieser Ausdruck entspricht einer Geradengleichung, wenn $R \ln(-\tan \beta)$ gegen $1/T$ aufgetragen wird. Aus der Steigung läßt sich $(\Delta H_{-1}^\ddagger - \Delta H_2^\ddagger)$ und aus dem Ordinatenabschnitt $(\Delta S_{-1}^\ddagger - \Delta S_2^\ddagger)$ errechnen.

In Tab. 13 sind die Steigungen aus den BODENSTEIN-Diagrammen bei verschiedenen Temperaturen verzeichnet. Die Abb. 30 zeigt die geforderte Linearität. Der für trans-17 herausfallende Punkt bei 101°C liegt noch zu nahe am Plateau (Abb. 25,26) des völligen Überwiegens

Tab. 13. Verhältnis der RG-Konstanten von Ringschluß zu Cycloaddition von trans- und cis-17 in Adiponitril bei verschiedenen Temperaturen

Temp. (°C)	$1/T \cdot 10^3$ (K ⁻¹)	$\tan \beta$	$R \ln(-\tan \beta)$	$RT \ln(-\tan \beta) =$ $\Delta \Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta \Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta \Delta S^\ddagger$ (Clausius)
<u>a. trans-17</u>						
101.0	2.672	-0.033	-6.875	2.53	13.3	30
109.9	2.611	-0.090	-4.783	1.83	<u>+2.0</u>	<u>+6</u>
119.6	2.545	-0.129	-4.060	1.59		
129.5	2.483	-0.210	-3.099	1.25		
<u>b. cis-17</u>						
54.4	3.053	-0.580	-1.082	0.35	6.9	20
59.9	3.002	-0.680	-0.765	0.25	<u>+1.0</u>	<u>+3</u>
70.0	2.914	-0.940	-0.123			

der Cycloaddition ($\Delta \Delta G^\ddagger = 2.5$ kcal/mol) und ist deshalb mit einem grossen Fehler behaftet. Für diese Temperatur extrapoliert man aus den Meßwerten bei höherer Temperatur ein $\Delta \Delta G^\ddagger = 2.1$ kcal/mol; die Differenz von 0.4 kcal/mol, entsprechend 0.02 in $\tan \beta$, verdeutlicht die Unsicherheit in diesem Bereich. Tab. 13 enthält die aus Steigung und Ordinatenabschnitt ermittelten Unterschiede in Aktivierungsenthalpie und -entropie zwischen Ringschlußreaktion und Cycloaddition mit Fumarsäureester für die isomeren 1,2,3-Triphenyl-azomethin-ylide.

Die Enthalpiedifferenzen geben ein Mindestmaß für die Tiefe der Energietröge im Energieprofil der Isomerisierung des 1,2,3-Triphenylaziridins an, da $\Delta H_2^\ddagger$ einen positiven endlichen Wert annehmen muß. Die Aktivierungsentropien für Cycloaddition liegen, wie Messungen am N-Methyl-C-phenyl-nitron (Lit. 96) und eigene Versuche an einem isolierten

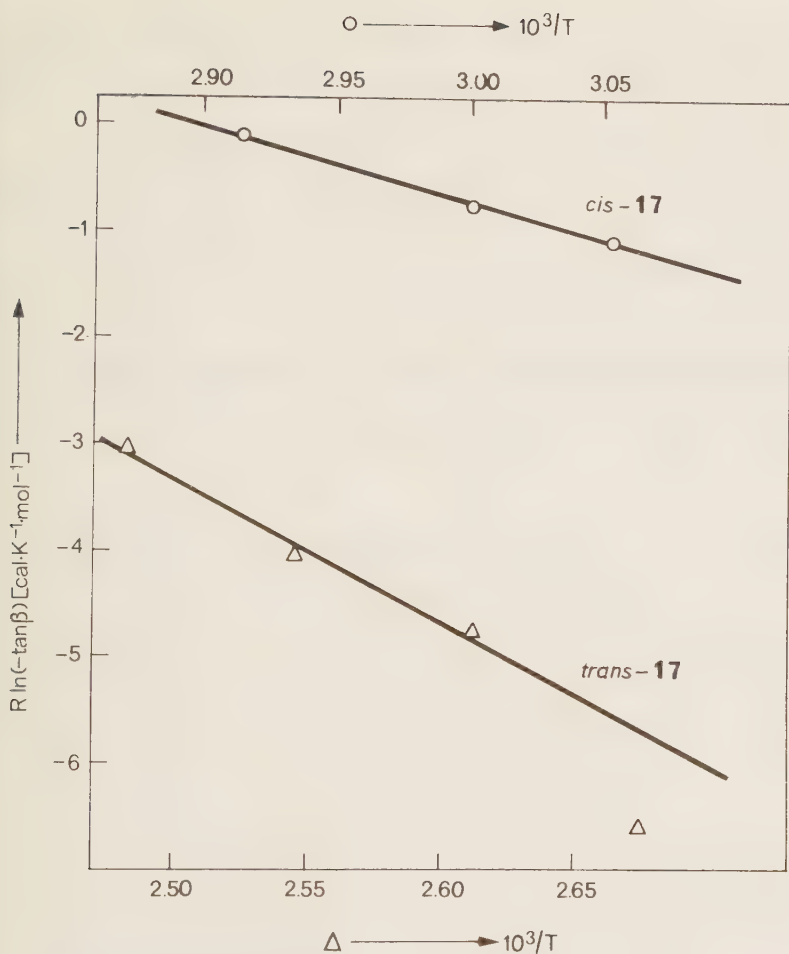


Abb. 30. Graphische Auftragung der Energiedifferenz von Ringschluß und Cycloaddition mit Fumarester für *trans*- und *cis*-17 bei verschiedenen Temperaturen

Azomethin-ylid ergaben, für 1.3-Dipole des Allyltyps bei -20 bis -30 Clausius. Da sich in Tab. 13 für die Differenz der Aktivierungs- entropien von elektrocyclischem Ringschluß und Cycloaddition eben=

falls 30 bzw. 20 Clausius ergibt, kann dem Ringschluß der Azomethin-ylide keine nennenswerte Aktivierungsentropie mehr zukommen. Dies ist auch für eine intramolekulare Reaktion starrer Moleküle nicht zu erwarten.

V. Reaktionen der Azomethin-ylide

A. Blitzspektroskopische Messungen am 1,2,3-Triphenylaziridin

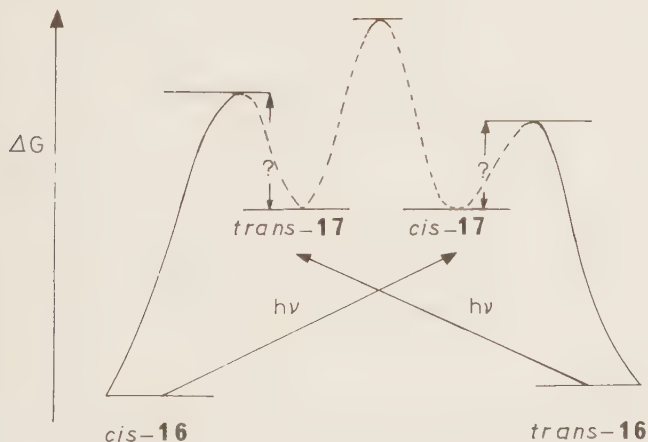
1. Methodik

Bestrahlung der Aziridine cis- und trans-16 erzeugt, wenn auch in kleiner Stationär-Konzentration, die kurzlebigen Azomethin-ylide trans- und cis-17, wie durch Abfangreaktionen gezeigt werden konnte. NORRISCH und PORTER schufen 1949 mit der Blitzspektroskopie eine Methode, mit der hochreaktive Zwischenstufen in vielen Fällen nachzuweisen sind (Lit. 97). Kurzzeitige hohe Lichtenergien erlauben es dabei, meßbare Konzentrationen an Zwischenstufen zu erreichen. Zeigen die Zwischenstufen bzw. angeregten Moleküle eine vom Generator verschiedene UV-Absorption, kann das Licht eines energetisch schwachen Meßblitzes, mit zeitlicher Verzögerung zum Photolyseblitz gestartet, spektral zerlegt und photographisch aufgenommen werden. Man erhält so das Absorptionsspektrum der Zwischenstufe.

Monochromatisches Meßlicht gestattet die Messung der Konzentrationsänderung der Spezies während der Beobachtungsdauer und führt zur Kinetik der Folgeprozesse. In unserem Fall sollte diese Methode

eine Möglichkeit bieten, die Tiefe der Energietröge im Energieprofil der Isomerisierung zu bestimmen.

Die disrotatorische photochemische Öffnung des Aziridinringes erzeugt aus cis-16 das Azomethin-ylid cis-17 und aus trans-16 das Ylid trans-17. Die kinetische Verfolgung des Abklingens der Absorption der Azomethin-ylide im Blitzspektrum sollte die Aktivierungsbarrieren der thermischen Rückkehr zu den Aziridinen zugänglich machen. Die Höhe der Schwelle zwischen trans- und cis-17 folgt aus den Aktivierungsparametern der Isomerisierung (Schema 7).



Schema 7

2. Absorptionsspektren der Triphenyl-azomethin-ylide⁺

Die Absorptionsspektren von cis- und trans-17 wurden auf unterschiedliche Weise bestimmt. Zunächst wurde durch eine Lösung von

⁺ Die Blitzspektroskopischen Untersuchungen wurden gemeinsam mit Dr. H. Hermann im Max-Planck-Institut für Kohleforschung, Abt. Strahlenchemie, in Mülheim (Ruhr) ausgeführt.

cis-16 in Dioxan ein Argonmeßblitz geschickt, sein Licht spektral zerlegt und photographisch registriert. Photometrische Auswertung des Films lieferte das Emissionsspektrum des Argons geschwächt durch die Absorptionen des Aziridins. Zündete man 10 μ sec vor dem Meßblitz einen 25 Joule-Argonblitz, erhielt man das durch die Absorptionen des Aziridins und Azomethin-ylids geschwächte Argon-Emissionsspektrum. Unter Verwendung der Gradationskurve des Films wurde aus der Differenz der beiden Kurven das UV-Spektrum des cis-Azomethin-ylids ermittelt (Abb. 31).

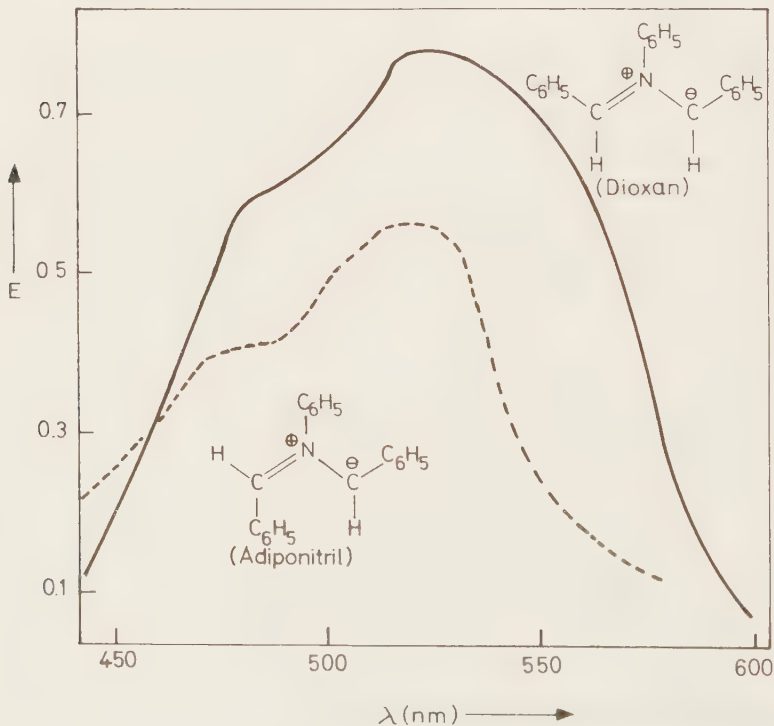


Abb. 31. Absorptionsspektren der Azomethin-ylide cis- und trans-17

Das Spektrum von trans-17 ergab sich aus kinetischen Messungen mit verschiedenen Monochromator-Einstellungen; genauere Angaben finden sich im folgenden Kapitel. Da die Azomethin-ylid-Konzentrationen unbekannt sind, wurden die Spektren in Abb. 31 in einem relativen Extinktionsmaßstab aufgetragen; dies gilt auch für den Vergleich von cis- und trans-17. Die Absorptionsmaxima liegen bei 520 nm; der langwellige Abfall ist bei cis-17 bathochrom verschoben.

3. Ringschluß-Konstanten und ihre Temperaturabhängigkeit

$3 \cdot 10^{-4}$ molare Lösungen der Aziridine cis- und trans-16 belichtete man in mit Argon gesättigtem Adiponitril mit einem 25 Joule-Argon=blitz. Das so erzeugte Azomethin-ylid schwächt, mit der Zeit abklingend, ein durch die Anordnung geschicktes Halogen-Meßlicht. Dieses Zurückgehen der Extinktion wurde über einen Doppelmonochromator und einen Photomultiplier auf einem Oszillographen aufgezeichnet (Abb. 32). Ein 1 cm-Raster auf dem Oszillographenschirm erlaubte nach photographischer Dokumentation die Auswertung.

Die Extinktion 4 msec nach dem Photolyseblitz bei verschiedenen Wellenlängen-Einstellungen am Monochromator führte zum Spektrum des trans-17 in Abb. 31. Dieses Verfahren ist weniger befriedigend als das für cis-17 angegebene, lieferte aber das Absorptionsmaximum für die kinetischen Messungen. Es wurde so ein nochmaliger Umbau der Apparatur vermieden.

Für die kinetischen Versuche wurde am Absorptionsmaximum von 520 nm der Azomethin-ylide gemessen. Abb. 32 zeigt, daß die Durchlässigkeit

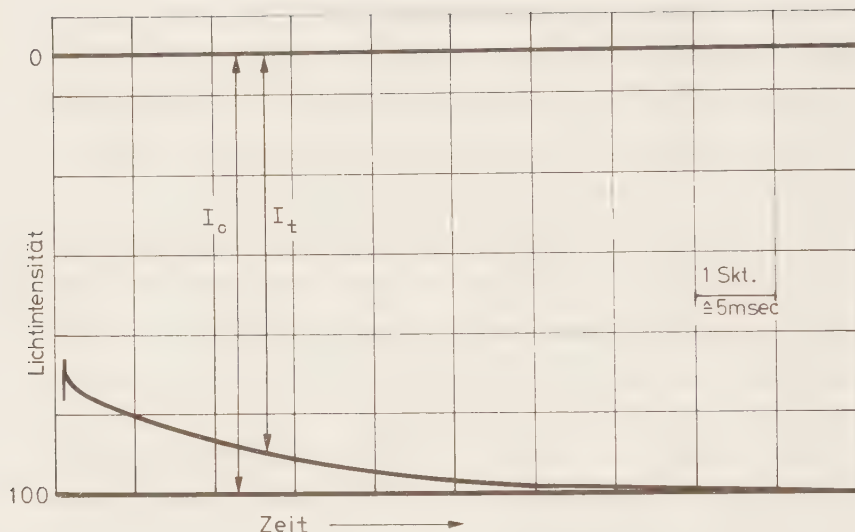


Abb. 32. Oszillographen-Aufnahme der Blitzkinetik für die Aziridin-Rückbildungsreaktion cis-17 $\rightarrow$ trans-16 in Adiponitril bei 23.8°C. Oszillographengeschwindigkeit 5 msec/Skt.

keit I wieder den Ausgangswert I_0 erreicht; d.h., daß keine bei dieser Wellenlänge absorbierenden Folgeprodukte entstehen. Die Auswertung erfolgte nach 1. Ordnung (Abb. 33). Die Halbwertszeiten für den conrotatorischen Ringschluß bei Raumtemperatur betrugen für trans-17 $\rightarrow$ cis-16 10 msec und für cis-17 $\rightarrow$ trans-16 12 msec.

Es sei noch auf eine Erscheinung hingewiesen, die bei Versuchen mit dem trans-Aziridin beobachtet wurde. In einigen Fällen gehorchten Reaktionen nicht dem Gesetz 1. Ordnung. Als Ursache

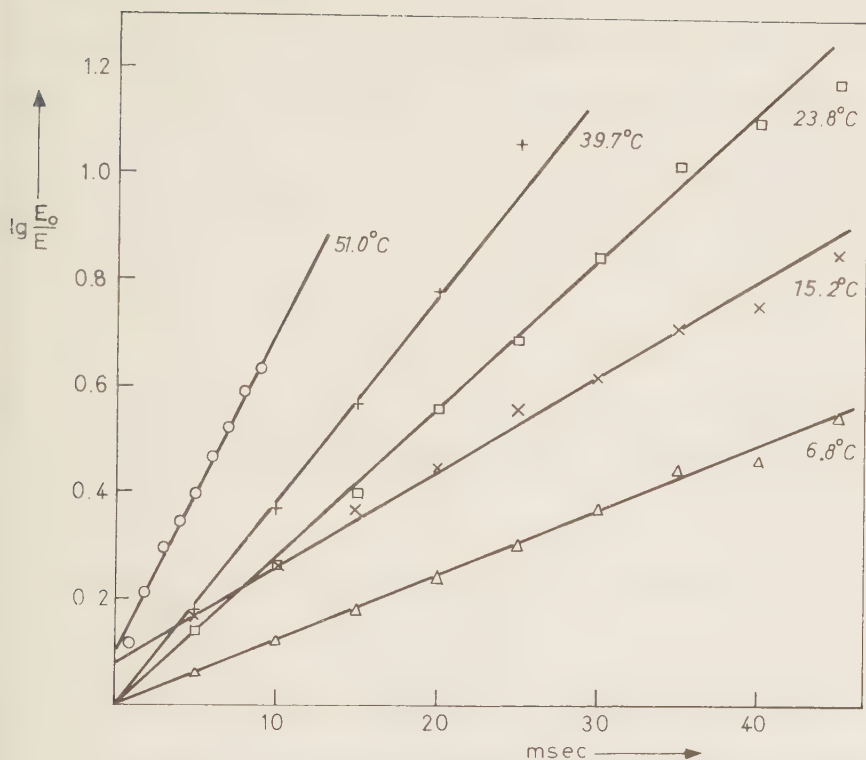


Abb. 33. Kinetik der thermischen Rückbildung von trans-16 aus cis-17 bei verschiedenen Temperaturen

stellte sich eine rund 10 mal schnellere, vorgelagerte Reaktion heraus, deren Reaktionsordnung aber nicht geklärt werden konnte. Diese Reaktion wurde als einzige beobachtet, wenn man durch die Lösung vor der Messung Luft hindurchperlen läßt. Es handelte sich vermutlich um eine Reaktion des Azomethin-ylids mit Luftsauerstoff, die bei ungenügender Argon-Spülung auftrat.

Tab. 14. Blitzspektroskopische RG-Konstanten der thermischen Aziridin-Rückbildung aus den Azomethin-yliden cis- und trans-17 in Adiponitril

Temp. °C	<u>cis</u> -17 k_{-1} (sec ⁻¹)	Temp. °C	<u>trans</u> -17 k'_{-1} (sec ⁻¹)
8.0	43.3	6.8	27.4
14.9	61.0	10.0	31.7
24.3	72.5	15.2	41.5
25.3	78.4	23.7	51.0
27.6	71.0	23.8	63.0
30.5	83.5		57.6
38.2	104		59.3
42.8	118	30.2	74.5
49.0	124	39.7	94.5
50.0	164	51.0	139

Tab. 15. Aktivierungsparameter der Aziridin-Rückbildung aus den Azomethin-yliden in Adiponitril

	E_A (kcal/mol)	lg A	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (Clausius)	$\Delta G^\ddagger$ (120°C) (kcal/mol)
<u>trans</u> -17 → <u>cis</u> -16	6.5	6.6	5.9	-30	17.9
	<u>+1.8</u>	<u>+1.3</u>	<u>+1.8</u>	<u>+6</u>	
<u>cis</u> -17 → <u>trans</u> -16	4.9	5.5	4.3	-35	18.3
	<u>+1.5</u>	<u>+1.0</u>	<u>+1.5</u>	<u>+5</u>	

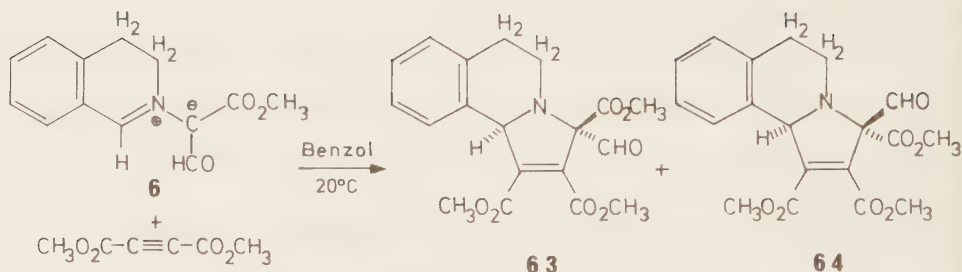
Aus Tab. 14 werden die Grenzen der Methode ersichtlich. Die Schwierigkeiten lagen in der Proben-thermostatisierung. Die sehr kurzen Halbwertszeiten machten das System schon empfindlich gegenüber mechanischen Erschütterungen und Netzunstabilität. Es sind deshalb auch die mit ARHEY 1 berechneten und in Tab. 15 wiedergegebenen Aktivierungsparameter nach ARRHENIUS und EYRING mit Vorsicht zu werten. In die Fehlerrechnung wurden für die k -Werte $\pm 30\%$ und für die Temperatur $\pm 0.5^\circ$ eingegeben.

Wenn man sich an die Überlegungen aus den BODENSTEIN-Diagrammen erinnert, erscheinen die hohen negativen Aktivierungsentropien wenig glaubhaft.

B. Ein stabiles Azomethin-ylid und seine Cycloadditionskonstante

Sind die hohen negativen Aktivierungsentropien wirklich auszuschließen? Schließlich fanden HERMANN, HUISGEN und MÄDER auch für die Recyclisierung der Azomethin-ylide aus 1(4-Methoxyphenyl)-aziridin-dicarbonester (7) hohe negative Aktivierungsentropien (Lit. 98). Aus den dilatometrischen Messungen am 1,2,3-Triphenylaziridin ergab sich $\Delta\Delta S^\ddagger$ von Ringschluß und Cycloaddition zu 20 - 30 Clausius. Würde man die -30 bzw. -35 Clausius der Tab. 15 für den elektrocyclischen Ringschluß akzeptieren, dann ergäbe sich für $\Delta\Delta S^\ddagger$ der Cycloaddition der Azomethin-ylide 17 mit Fumarsäureester eine Größenordnung von -50 bis -60 Clausius.

Die Cycloadditionen der Nitrone zeigen negative Aktivierungsentropien von 23 bis 32 Clausius (Lit. 96), die des Diazomethans von 29



bis 34 Clausius (Lit. 99). Können nicht dennoch Azomethin-ylide höhere Entropiewerte benötigen? Ein stabiles Azomethin-ylid ist der 3-Oxido-2(3,4-dihydro-isochinolinio)-acrylsäure-methylester (**6**) (Lit. 13). NIKLAS zeigte, daß **6** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 100% Ausbeute die isomeren Primäraddukte **63** und **64** bildet (Lit. 15).

Die rote Eigenfarbe des Azomethin-ylids **6** verschwindet bei der Umsetzung mit dem Dipolarophil völlig, was die photometrische Verfolgung der Reaktion möglich machte. Bei großem Dipolarophil-Überschuß wertete ich die Reaktion nach pseudoerster Ordnung aus. Aus den k_2 -Werten bei verschiedenen Temperaturen (Tab. 16) ließen sich die Aktivierungsparameter nach ARRHENIUS und EYRING (Tab. 17) mit Hilfe des Rechenprogramms ARHEY 1 bestimmen. Als Fehler für k_2 wurden $\pm 3\%$ und für die Temperatur $\pm 0.2^\circ$ eingegeben.

Die Aktivierungsentropie von -22 Clausius legt den Schluß nahe, daß die aus der Blitzspektroskopie ermittelte Aktivierungsentropie von rund -30 Clausius für den Ringschluß der Azomethin-ylide **17** (Tab. 15) durch systematische Meßfehler vorgetäuscht wird. Der wahre Wert dürfte wohl nahe bei null sein.

Tab. 16. RG-Konstanten der Umsetzung des 3-Oxido-2(3,4-dihydroisochinolinio)-acrylsäure-methylesters (6) mit Acetylendicarbon=säure-dimethylester in Benzol bei verschiedenen Temperaturen.

Temp. <u>6</u> °C	Acetylenester (mmol/l)	$10^5 k_1$ (sec ⁻¹)	$10^2 k_2$ (l/mol·sec)
20.8	0.0788	1.624	4.06
28.0	0.0788	1.624	7.28
34.5	0.0788	1.859	13.52
42.3	0.0788	1.859	22.64

Tab. 17. Aktivierungsparameter der Reaktion von 6 mit Acetylendi=carbonsäure-dimethylester in Benzol

E_A (kcal/mol)	lg A	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (Clausius)	$\Delta G^\ddagger(20.0^\circ\text{C})$ (kcal/mol)
13.6 $\pm$ 0.6	8.50 $\pm$ 0.45	13.0 $\pm$ 0.6	-22 $\pm$ 2	19.3

C. Kinetik der Adduktbildung mit Fumarsäurediäthylester

Die blitzspektroskopisch gemessenen RG-Konstanten der Ringschluß=reaktion der Azomethin-ylide cis- und trans-17 erlauben es, mit Gl. (5) $\tan \beta = \frac{k_{-1}}{k_2}$ die Geschwindigkeitskonstanten k_2 der Addukt=bildung mit Fumarsäurediäthylester zu bestimmen. Um die k_2 -Werte zu vergleichen, wurden k_{-1}/k_2 und k_{-1} auf 100°C extrapoliert. Für das Verhältnis k_{-1}/k_2 geschah dies über Gl. (8) (Abb. 30 und Tab. 13).

k_{-1} ergab sich aus $\Delta G^\ddagger$ -Werten bei 24°C für cis- und trans-17 von 14.9 kcal/mol unter Annahme von $\Delta S^\ddagger$ -Ringschluß = 0. Dieses Verfahren erscheint mir, nach dem im vorigen Abschnitt gesagten, gerechtfertigt und wird in der Folge den Berechnungen zugrunde gelegt.

Mit $k_{-1}/k_2 = 0.056$ mol/l und $k_{-1} = 14590 \text{ sec}^{-1}$ errechnete man für die Cycloaddition des trans-17 in Adiponitril bei 100°C

$$k_2 = 260 \cdot 10^3 \text{ l/mol} \cdot \text{sec};$$

mit $k'_{-1}/k'_2 = 2.118$ mol/l und $k'_{-1} = 14590 \text{ sec}^{-1}$ gelangte man für die Addition des cis-17 zu

$$k'_2 = 6.8 \cdot 10^3 \text{ l/mol} \cdot \text{sec}.$$

Die Absolut-Werte wollen wir nicht überschätzen, da die Extrapolation der k_{-1} -Werte unsicher ist. Der Wert für cis-17 würde einer freien Aktivierungsenergie von 15.5 kcal/mol und bei Annahme von $\Delta S^\ddagger = -22$ Clausius einer Aktivierungsenthalpie von 7.2 kcal/mol entsprechen. Nur in der Größenordnung dürfte dies zutreffen.

Signifikant erscheint der 36-fache Vorzug in der Cycloadditionsgeschwindigkeit des trans-Azomethin-ylids. MÄDER konnte für den Aziridin-dicarbonester 7 zeigen, daß auch dort das trans-Azomethin-ylid trans-8 im Vergleich mit cis-8 mit Fumarsäurediäthylester schneller abreagiert (Lit. 31). Für Norbornen als Dipolarophil ließ sich aus seinen Angaben eine bei 118.6°C 10 mal schnellere Reaktion des trans-8 errechnen. Aus einem Vergleich der k_2 -Werte

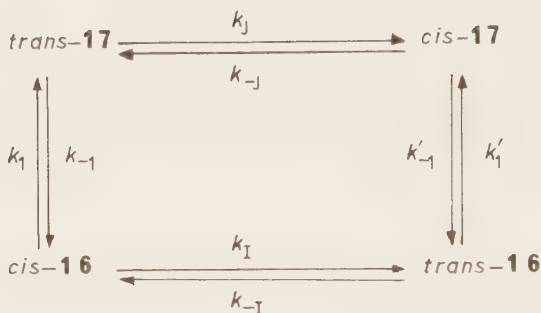
des cis-8 und des cis-17 von 31 l/mol·sec versus 11800 l/mol·sec bei 118.6°C wollen wir aufgrund der unterschiedlichen Berechnungsweisen und der großen Fehler, die sich durch die Extrapolation der k_{-1} -Werte ergaben, nur auf eine höhere Reaktivität des cis-17 gegenüber cis-8 schließen; die Absolutwerte sind zu wenig zuverlässig.

VI. Energieprofil der thermischen cis-trans-Isomerisierung des 1,2,3-Triphenylaziridins

A. Diskussion der Enthalpie- und freien Enthalpiendaten

Aus den Aktivierungsdaten der verschiedenen kinetischen Messungen am 1,2,3-Triphenylaziridin lassen sich Energieprofile für die thermische cis-trans-Isomerisierung erstellen. Dabei wird vorausgesetzt, daß die elektrocyclische Ringöffnung ausschließlich conrotatorisch erfolgt und allein die Rotation der Azomethin-ylide für den Übergang in die andere sterische Reihe verantwortlich ist.

Zuvor wollen wir uns der Isomerisierungsschwelle zwischen den Azomethin-yliden cis- und trans-17 zuwenden. Diese $\Delta G^\ddagger$ -Werte lassen sich aus der Additivität der Energiedaten ermitteln, wenn sich zwischen Aziridin und Azomethin-ylid bei der Isomerisierung das thermische Gleichgewicht einstellt, d.h. $k_{-1} \gg k_J$ bzw. $k'_{-1} \gg k_{-J}$ erfüllt ist.



Schema 8

Aus Schema 8 läßt sich für diesen Fall Gl. (9) und (10) ableiten.

$$k_I [\underline{\text{cis-16}}] = k_J [\underline{\text{trans-17}}] = k_J \frac{k_1}{k_{-1}} [\underline{\text{cis-16}}] \quad (9)$$

$$\frac{k_1}{k_I} = \frac{k_{-1}}{k_J} \quad (10)$$

Für das Paar $\underline{\text{trans-16}} \rightleftharpoons \underline{\text{cis-17}}$ gilt entsprechend:

$$k_{-I} [\underline{\text{trans-16}}] = k_{-J} [\underline{\text{cis-17}}] = k_{-J} \frac{k'_{-1}}{k'_{-1}} [\underline{\text{trans-16}}] \quad (11)$$

$$\frac{k'_{-1}}{k_{-I}} = \frac{k'_{-1}}{k_{-J}} \quad (12)$$

Mit den in Tab. 18 zusammengefaßten extrapolierten k-Werten für 120°C und 160°C (für k_{-1} und k'_{-1} gilt das auf S.112 gesagte.) ergibt sich nach Einsetzen in Gl. (10) und (12)

$$\frac{k_1}{k_I} = \frac{k_{-1}}{k_J} \approx 10^4$$

und
$$\frac{k'_1}{k_{-I}} = \frac{k'_{-1}}{k_{-J}} \approx 3 \cdot 10^4.$$

Tab. 18. RG-Konstanten für Einzelschritte der Isomerisierung des 1,2,3-Triphenylaziridins (16) in Adiponitril bei 120° und 160°C.

sec ⁻¹	k ₁	k' ₁	k ₋₁	k' ₋₁	k _I	k _{-I}
120°C	1.11.10 ⁻³	1.03.10 ⁻¹	4.27.10 ⁴	4.27.10 ⁴	1.06.10 ⁻⁷	3.56.10 ⁻⁷
160°C	3.34.10 ⁻²	1.92	2.74.10 ⁵	2.74.10 ⁵	7.31.10 ⁻⁶	2.05.10 ⁻⁵

Die obige Gleichgewichtsbedingung ist damit erfüllt. Tab. 19 zeigt die so ermittelten k_J und k_{-J}-Werte.

Tab. 19. RG-Konstanten und ΔG[‡](120°C) für die Isomerisierung der Azomethin-ylide 17

	k _J (sec ⁻¹)	ΔG [‡] (120°C) (kcal/mol)	k _{-J} (sec ⁻¹)	ΔG [‡] (120°C) (kcal/mol)
120°C	4.08	22.1	1.47.10 ⁻¹	24.7
160°C	59.9		2.92	

Zu Beginn des Kapitels IV wurde betont, daß die Isomerisierung der Azomethin-ylide durch Rotation langsam ist, verglichen mit Recyclisierung und Cycloaddition. Dies wurde damit jetzt auch quantitativ belegt.

Mit einem Rechenprogramm von McLAUGHLIN und ROZETT (Lit. 100) läßt sich der sinnvolle Zusammenhang der k-Werte überprüfen. Aus den RG-Konstanten errechnet das Programm die Konzentration der Einzelkomponenten zu verschiedenen Zeiten. In die berechneten Kurven für 160°C der Abb. 34 wurden die experimentellen Werte der Isomerisierungskinetik bei 159.4°C eingetragen. Die Übereinstimmung scheint zufriedenstellend. Mit den Werten für 120°C wurde eine Gleichgewichtslage von 77.1:22.9 entsprechend einem ΔG von 0.9 kcal/mol berechnet. Dies entspricht der Differenz der freien Aktivierungsenthalpien der Isomerisierung cis-16 $\rightleftharpoons$ trans-16

Das mit dem jetzt vollständigen Datensatz erstellte Enthalpieprofil (Abb. 35) zeigt als höchste Erhebung die Rotationsbarriere zwischen den Azomethin-yliden cis- und trans-17. Die Tiefe der Energiemulden wird am wenigsten zuverlässig wiedergegeben. In Kap. IVD ergab sich als Mindestmaß für die Aktivierungsenthalpien der Ringschlußreaktionen der Azomethin-ylide cis-17 7 kcal/mol und trans-17 13 kcal/mol. Schließlich kamen wir zu dem Schluß, die Aktivierungsentropie des Ringschlusses mit ungefähr null anzunehmen; die Enthalpie entspricht dann der freien Aktivierungsenthalpie. Als untere Grenze für die Energiemulde wurden deshalb die freien Enthalpien der Reaktionen bei Raumtemperatur eingetragen.

Da die Translations-, Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade in cis- und trans-17 gleich sein sollten, ist - abgesehen von den Unterschieden in der Symmetrie - kaum ein verschiedener Entropiewert zu erwarten. Wir wollen daher gleich das freie Enthalpieprofil



Abb. 34. Berechnete und experimentelle Zeit-Konzentrations-Funktionen
für trans-16 in Adiponitril bei 160°C

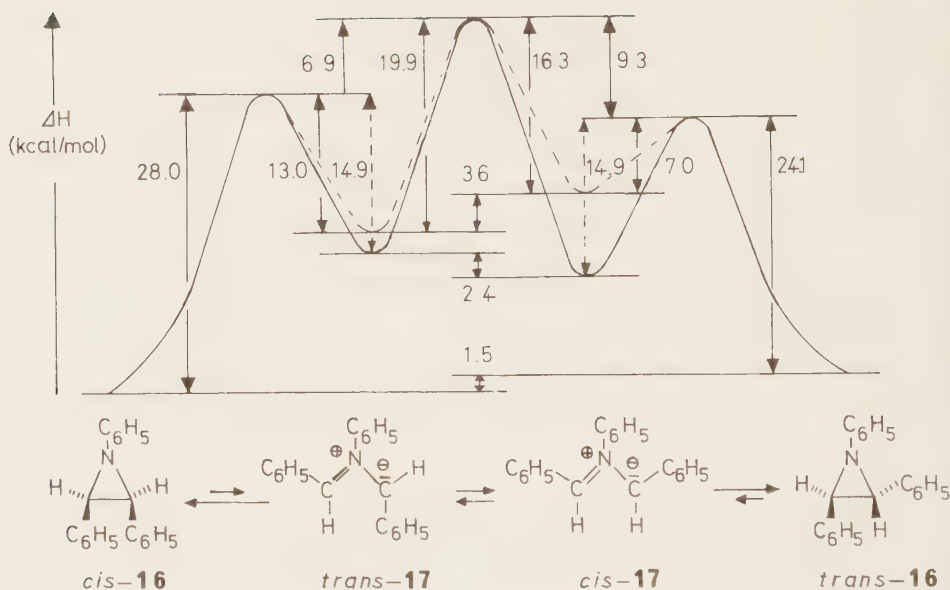


Abb. 35. Enthalpieprofil der Isomerisierung *cis*-16 $\rightleftharpoons$ *trans*-16 in Adiponitril

(Abb. 36) in der Frage zu Rate ziehen, ob *trans*- gegenüber *cis*-17 destabilisiert ist oder nicht.

Hier beträgt der Energieunterschied 2.6 kcal/mol im Sinne einer Bevorzugung von *cis*-17. Eine Eingrenzung sei erlaubt. Die größte Unsicherheit liegt, wie bereits öfter erwähnt, in den $\Delta G^\ddagger$ -Werten der Ringschlußreaktion; in Abb. 36 wurden die Tiefen der Zwischenstufen-Tröge auf die oben als wahrscheinlicher diskutierte Null-Entropie der Recyclisierungen gegründet. Nimmt man die schon oben als unzutreffend erkannten Eyring-Parameter der Tab. 15 an, er=

rechnet man einen Energieunterschied von cis- und trans-17 von 2.2 kcal/mol; für die Rotationsschwellen von trans- und cis-17 ergäben sich 25.5 und 27.7 kcal/mol. Es zeichnet sich eine deutliche Bevorzugung von cis-17 ab.

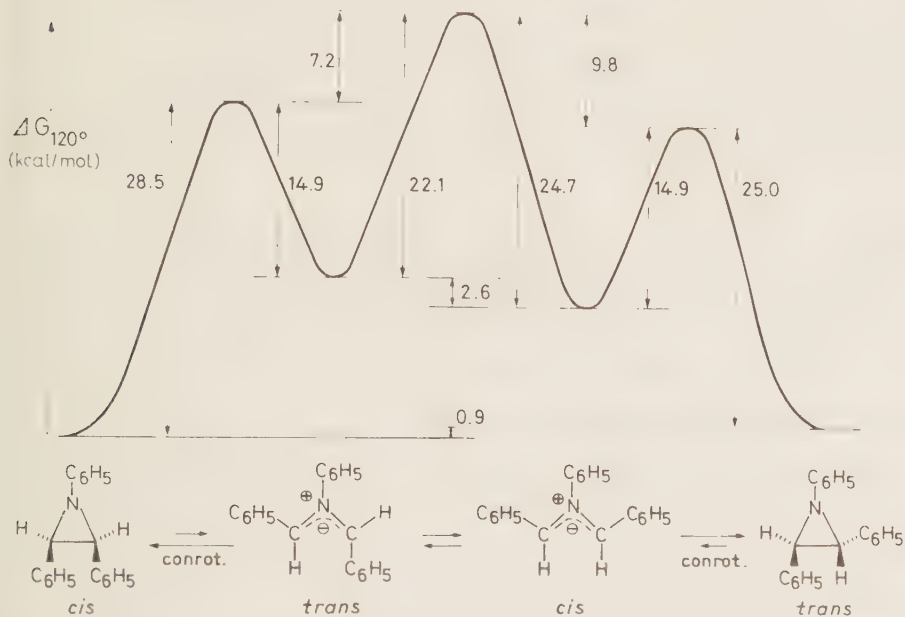
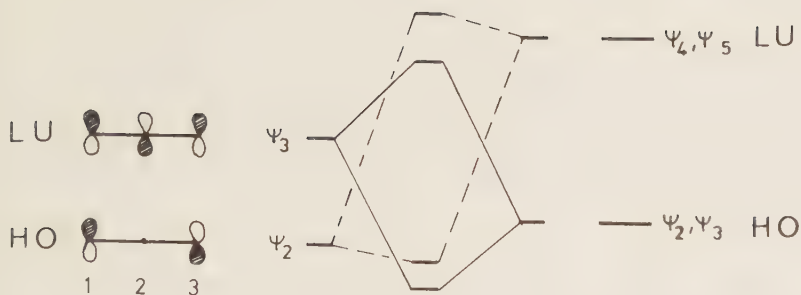


Abb. 36. Freies Enthalpieprofil für Ringöffnung und Isomerisierung des cis- und trans-1,2,3-Triphenylaziridins (cis- und trans-16) in Adiponitril bei 120°C

Wenn der Unterschied reell ist, darf man daraus schließen, daß die van der Waals-Repulsion von endo-Phenyl mit endo-H in trans-17 mehr Energie verzehrt als die zusätzliche exo,exo-Wechselwirkung in cis-17. Vermutlich steht der N-Phenylrest senkrecht auf der Azomethin-ylid-Ebene, da die Anilin-Mesomerie durch den Immonium-Charakter der N-Funktion sowieso blockiert ist. Mit anderen Worten lautet die Frage: Was ist energetisch bedeutsamer, Planarität der terminalen Phenylgruppen oder der Phenylgruppe am Mittelzentrum?

Ausgedehnte konjugierte Systeme lassen sich durch Linearkombination der Molekülorbitale der Teilsysteme beschreiben. Dabei sind die Wechselbeziehungen zwischen den höchsten besetzten Orbitalen (HO) und den niedrigst unbesetzten Orbitalen (LU) energetisch besonders bedeutsam. In Schema 9 sind die π -Grenzorbitale des Allylanions und des Benzols in Beziehung gesetzt, wobei für das Allylanion auch die Atomorbitalkoeffizienten symbolisiert wurden. Diese Koeffizienten bestimmen die Stärke der Wechselwirkung. Alle drei Zentren des Allylanions können somit eine starke LU(Allylanion)-HO(Benzol)-Wechselwirkung entfalten. Die HO(Allylanion)-LU(Benzol)-Beziehung dagegen liefert für das Zentrum 2 keinen Beitrag, da hier der Koeffizient null ist. Insgesamt übersteigt daher der Energiegewinn aus der Beziehung mit den Zentren 1 und 3 denjenigen mit 2 erheblich. Die Planarität der terminalen Phenylgruppen mit dem Allylanion-System trägt daher wesentlich mehr zur Stabilisierung bei; eine Störung dieser Planarität ist mit größerem Energieaufwand verbunden als eine solche der Phenylgruppe am Mittelzentrum. Eine Destabilisierung des Azomethin-ylids trans-17 läßt sich so aufgrund der Hinderung der endo-ständigen Phenylgruppe mit dem endo-H er-



Schema 9

klären. Die relative Lage zu cis-17 läßt sich natürlich nicht abschätzen.

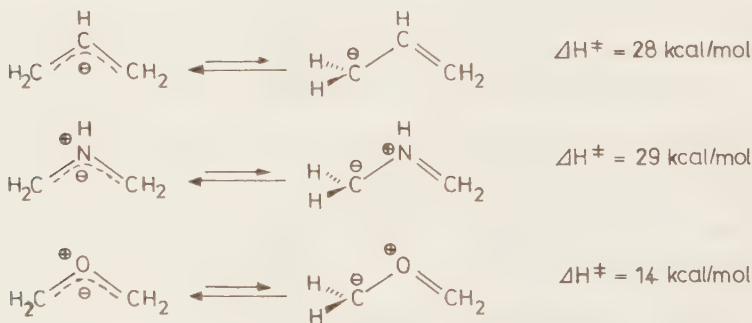
Die 120 mal raschere Ringöffnung von trans-16, verglichen mit cis-16, legt bei nahezu gleicher Recyclisierungs-Konstante k_{-1} und k'_{-1} eine höhere Gleichgewichts-Konzentration von cis-17 nahe. Hat diese ihre Ursache allein in der sterischen Mesomerie=hinderung von trans-17, wie eben diskutiert ? Nimmt man einen rein sterischen Effekt an, sollte die cis-Bevorzugung im Azomethinylid aus 2,3-Diphenylaziridin (34) aufgrund der geringeren Behinde=rung der exo-Phenylgruppen noch größer sein. trans-2,3-Diphenyl=aziridin öffnet - im Vorgriff auf spätere Angaben - rund 40 mal rascher den Ring als das cis-Isomere. Der Effekt ist also auch hier vorhanden, ist aber unerwarteterweise etwas kleiner: $\Delta G^+_{cis} - \Delta G^+_{trans}$ beträgt 3.5 kcal/mol für 1,2,3-Triphenyl- und 2.7 kcal/mol für 2,3-Diphenylaziridin.

B. Vergleich mit Energieprofilen verwandter Systeme

Die Isomerisierung der Azomethin-ylide cis- und trans-17 durch Rotation erfordert "unterwegs", d.h. bei 90°-Drehung, die Ver= nichtung der Mesomerieenergie des Heteroallylanions. Es liegt deshalb nahe, zunächst die Verhältnisse im Allylanion selbst kurz zu betrachten.

1. Rotationsbarriere und Mesomerieenergie des Allylanions

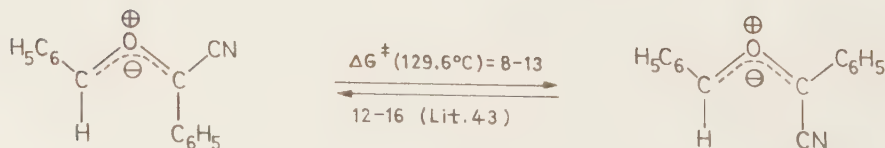
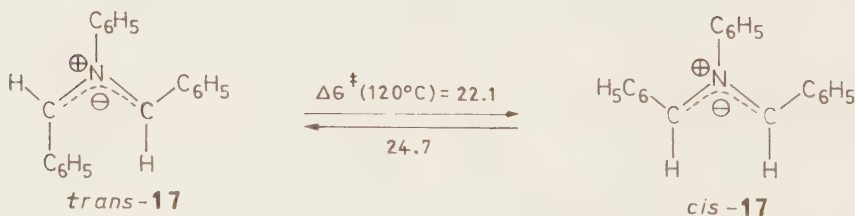
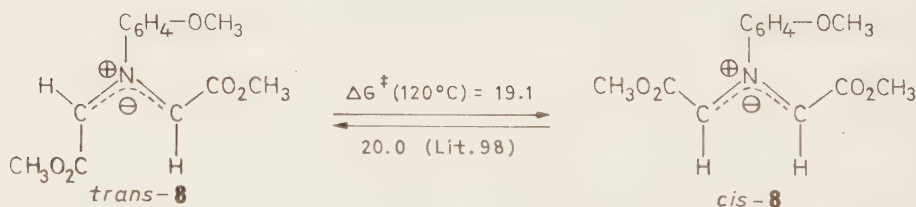
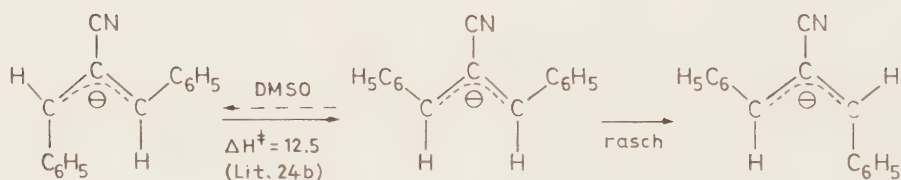
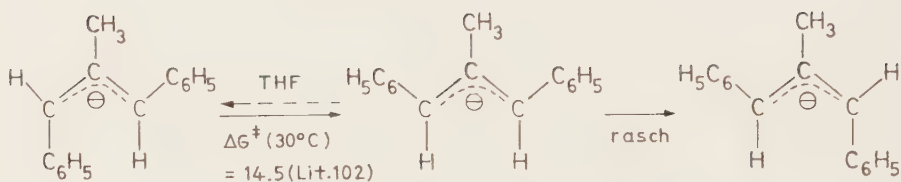
Für die Grundkörper Allylanion, Azomethin-ylid und Carbonyl-ylid führte HEHRE (Lit. 101) ab initio Berechnungen mit dem Programm 4-31 G durch. So fand er für 90°-Rotation folgende Barrieren, die in erster Näherung bzw. per definitionem der Mesomerieenergie entsprechen sollten.



Es gibt in keinem Fall Messungen am Grundkörper selbst, sondern nur an substituierten Systemen. So zeigen die beiden in 2-Position sub= stituierten 1,3-Diphenyl-allyl-anionen des Schemas 10 NMR-spektro= skopisch gemessene Rotationsbarrieren, die mit 12 bis 14 kcal/mol vom theoretischen Wert des Grundkörpers erheblich abweichen. Ist ein solch großer Einfluß der terminalen Phenylgruppen auf die Sta=

bilisierung erklärbar? Im 1,3-Diphenyl-allyl-anion werden 2 mal 0.5 negative Ladung durch zwei Phenylreste stabilisiert. Im Rahmen der Störungstheorie erster Ordnung sollte diese Stabilisierung genauso groß sein wie diejenige, die bei der Stabilisierung einer vollen negativen Ladung durch eine Phenylgruppe im lokalisierten System (bei 90°-Drehung im Zuge der Rotation) auftritt (Lit. 103). Die große Differenz muß deshalb in einem Fehler in der Rechnung oder in der Bestimmung der Rotationsbarrieren zu suchen sein. In der hohen Aktivierungsentropie von -12 Clausius für die Rotation, die BOCHE (Lit. 24b) angibt, scheint mir eine gewisse Warnung zu liegen, da Rotationen keine oder nur geringe Entropietönung zuzukommen pflegt. Aber auch quantenchemische Rechnungen in der Carbanion-Reihe gelten als notorisch unzuverlässig.

Auffallend sind auch die Gleichgewichtslagen. Bei den beiden 2-substituierten Diphenyl-allyl-anionen des Schemas 10 ist nur die exo,endo-Form im NMR-Spektrum nachweisbar, während das 1,3-Diphenyl-allyl-anion selbst ganz die exo,exo-Konfiguration bevorzugt (Lit. 104).



Schema 10. Vergleich der Rotationsbarrieren einiger Allyl- und Heteroallylanionen ($\Delta G^\ddagger$ und $\Delta H^\ddagger$ in kcal/mol)

2. 1(4-Methoxyphenyl)-aziridin-2,3-dicarbonester

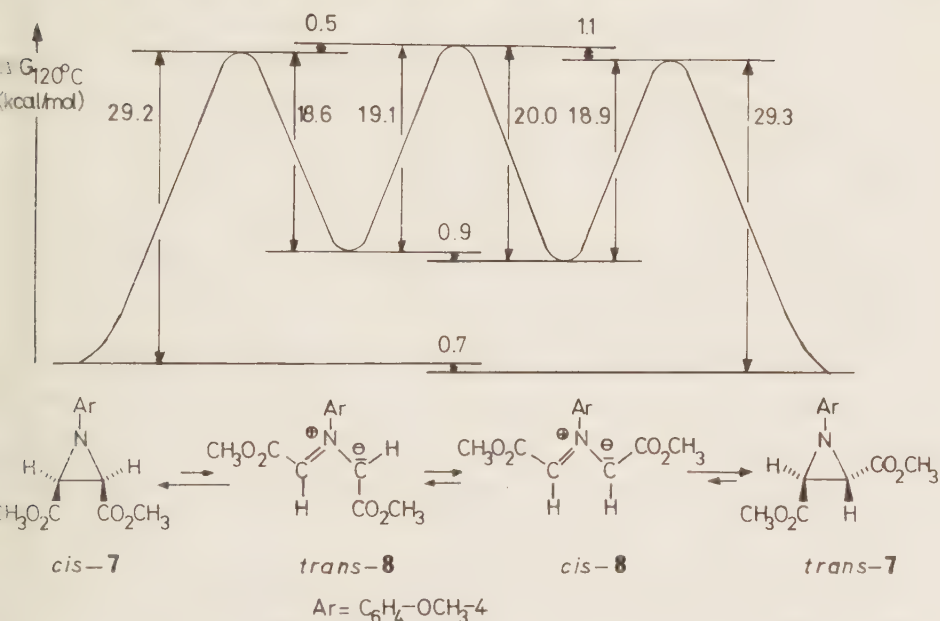


Abb. 37. Freies Enthalpieprofil für Ringöffnung und Isomerisierung des cis- und trans-1(4-Methoxyphenyl)-aziridin-2,3-dicarbonensäure-dimethylesters (cis- und trans-7)

Das vollständige Energieprofil von 7 wurde von HUISGEN und Mitarbeiter angegeben (Lit. 98). In dieses gingen für die Tiefe der Energiewellen der Azomethin-ylide die blitzspektroskopisch bestimmten Aktivierungsentropien ΔS^* Ringschluß = -32 bzw. -21 Clausius für trans- bzw. cis-8 ein. Auch hier erscheint uns dies ebenso unwahrscheinlich wie es oben für die Triphenylazomethin-ylide gezeigt wurde. Der Abb. 7 wurden deshalb ΔS^* (Ringschluß) = 0 zugrunde gelegt. Die Werte für ΔG^* (Ringschluß) bei 120°C ergaben sich aus $\Delta G^*(24.6^\circ\text{C})$ bzw.

$\Delta G^\ddagger(27.1^\circ\text{C})$, die mit der EYRING-Gleichung aus k'_{-1} bzw. k_{-1} (Lit. 31) bei diesen Temperaturen errechnet wurden.

Eine kurze Betrachtung soll den freien Ringöffnungs-Enthalpien der cis-trans-isomeren Aziridine gelten.



<u>cis-7</u>	R = CO ₂ CH ₃	<u>trans-8</u>	$\Delta G(120^\circ\text{C}) = 10.6 \text{ kcal/mol}$
<u>cis-16</u>	C ₆ H ₅	<u>trans-17</u>	$\Delta G(120^\circ\text{C}) = 13.6 \text{ kcal/mol}$
<u>trans-7</u>	CO ₂ CH ₃	<u>cis-8</u>	$\Delta G(120^\circ\text{C}) = 10.4 \text{ kcal/mol}$
<u>trans-16</u>	C ₆ H ₅	<u>cis-17</u>	$\Delta G(120^\circ\text{C}) = 10.1 \text{ kcal/mol}$

Die Destabilisierung des Azomethin-ylids trans-17, die wir oben mit der van der Waals-Repulsion des endo-Phenyls mit dem endo-H erklärten - eine Störung, die in trans-8 nicht auftritt, wie es auch Modelle nahelegen - ist klar erkennbar. Die übrigen Energieestimations legen nahe, daß Phenyl und Carbonester die Azomethin-ylide gleichermaßen stabilisieren, obwohl die Carbonester-Gruppe negative Ladung besser aufnehmen sollte als Phenyl, wie aus einem Vergleich der pK_S -Werte von Essigester und Toluol mit 24.5 und 35 (Lit. 105) hervorgeht.

Ebensowenig läßt sich mit den bisherigen Kenntnissen die um 3-4 kcal/mol höhere Rotationsbarriere zwischen den Azomethin-yliden 17, verglichen mit derjenigen zwischen trans- und cis-8, erklären, da die oben für das Diphenylallyl-anion angestellte störungstheoretische Überlegung entsprechend gelten sollte. Die Abweichung vom theore-

tischen Wert, den HEHRE angibt, ist auch hier beträchtlich.

Die Diskussion der unterschiedlichen Ringöffnungsbarrieren soll später erfolgen.

3. α -Cyan-cis- und trans-stilbenoxid

Die Rotationsbarriere der konstitutionell verwandten, in Abb. 38 formulierten Carbonyl-ylide beträgt nach MARKOWSKI (Lit. 43) nur mehr 10 bzw. 14 kcal/mol, ein Abfall, den die Berechnungen HEHRES vorhersagten. Warum ist hier die Allylmesomerie im 1,3-Dipol geringer ? Die Molekülorbitale ψ_1 und ψ_3 des Allylanions lassen sich als Linearkombination eines bindenden Trimethylen-MOs mit einem energetisch ungefähr gleichen, zweifach besetzten Kohlenstoff-p-Orbital auffassen. Der Energiegewinn aus der Aufspaltung in bindendes ψ_1 und antibindendes ψ_3 , den wir als Allylmesomerie deuten, wird umso kleiner, je tiefer das Energieniveau des p-Orbitals sinkt. Nach der Störungsrechnung 1. Ordnung senkt mit steigender Elektro negativität zunehmend Heterosubstitution die Orbitalenergie und führt in diesem Fall zu einer geringeren Mesomerie-stabilisierung des Carbonyl-ylids. Auch einseitige Substitution mit der stark elektronenziehenden Cyangruppe sollte die Rotationsschwelle vermindern. Theoretische und experimentelle Daten stimmen jedoch noch in keiner Weise überein, wie MARKOWSKI zeigte (Lit. 43).

Die Ringöffnung des Oxirans ist in der freien Enthalpietönung um ca. 5 kcal/mol ungünstiger als diejenige von cis- und trans-16, obwohl für die Stabilisierung der anionischen Ladung zusätzlich ein

Cyanrest zur Verfügung steht. Der Grund hierfür ist wohl in der geringeren Bindungsenergie des Carbonyl-ylids zu sehen, verglichen mit dem Azomethin-ylid; ein Immonium-ion ist energetisch günstiger als ein Oxonium-ion. Auch hier fällt die um 4 kcal/mol leichter zu erreichende Reaktion des α -Cyan-trans-stilbenoxids auf. Der Energieunterschied deckt sich mit der Differenz der gebildeten Carbonyl-ylide.

Für die bevorzugte Ringöffnung der trans-Isomeren gibt es weitere Beispiele.

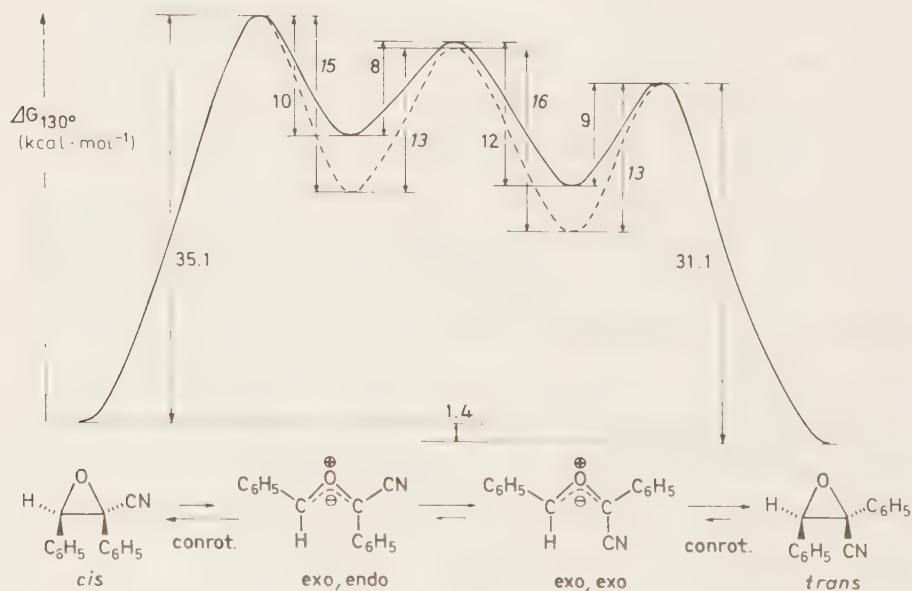


Abb. 38. Freies Enthalpieprofil der Isomerisierung und Ringöffnung des α -Cyan-cis- und trans-stilbenoxids mit Minimal- und Maximalwerten bei 129.6°C (Lit. 43)

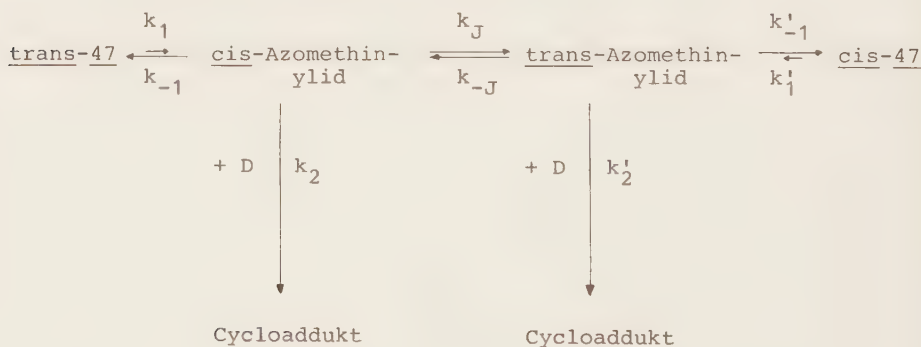
MACDONALD und CRAWFORD (Lit. 106) beobachteten am trans-2-Phenyl-3-p-tolyl-oxiran eine 60 mal raschere Racemisierung als am cis-Isomeren, die sie mit der Bildung des sterisch günstigeren Carbonyl-ylids deuteten. BOCHE fand für die Ringöffnung der isomeren 1-Cyan-2,3-diphenyl-cyclopropyl-1-anionen den Faktor 16 zugunsten der trans-Verbindung (Lit. 24b). Berücksichtigt man, daß bei Conrotation das cis-Isomere zwei Möglichkeiten der Ringöffnung hat, während den trans-Isomeren nur die eine zum exo,exo-Anion bleibt, sind die gefundenen Geschwindigkeitsverhältnisse zu verdoppeln. Bei den elektrocyclischen Ringöffnungen von cis- und trans-3,4-Dimethyl-cyclobutenen zu Butadienen findet man ebenfalls bei der cis-Verbindung eine um 4 kcal/mol höhere Aktivierungsenergie (Lit. 107). Die Autoren erklären dies mit einer sterischen Behinderung des Übergangszustandes zwischen Methylgruppe und Wasserstoffatom, bei der auch hier thermisch erlaubten Conrotation. Nach HUISGEN und SEIDL (Lit. 108) öffnet trans-1,2-Diphenyl-benzocyclobuten 70 mal schneller den Ring zum Diphenyl-o-chinodimethan als das cis-Isomere. Auch hier kostet also die Begegnung großer Gruppen mit Wasserstoff während der Drehung unter Bindungslösung rund 4 kcal/mol. Ein Rückschluß auf die Stabilität der ringoffenen Produkte ist zwar naheliegend, aber wohl nicht zwingend. Das exo,exo-1,3-Diphenyl-2-cyan-allyl-anion wird zwar rascher als das exo,endo-Isomere durch Conrotation aus dem Cyclopropyl-anion gebildet; das thermodynamische Gefälle liegt aber in der umgekehrten Richtung (Lit. 24b, 102).

VII. Ringöffnungsgeschwindigkeit und strukturelle Variation des Aziridins

A. Alte und neue Daten

Mit der dilatometrischen Methode wurden die Ringöffnungs-Geschwindigkeitskonstanten verschiedener substituierter Aziridine bei 100°C in 1,2-Dichlorbenzol bestimmt; die Tab. 20 wurde um einige Werte anderer Autoren erweitert.

Die nicht-stereospezifische Cycloaddition des 1-Benzyl-2(4-methoxyphenyl)-3(4-nitrophenyl)-aziridins (trans-47) macht eine Diskussion seiner Ringöffnungskonstante erforderlich.

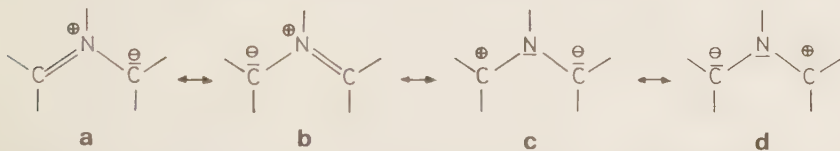


Die dilatometrischen Geschwindigkeitskonstanten k_d in Dichlorbenzol bei 100°C hängen hier nicht von der Konzentration an Fumarsäurediäthylester ab. Die Cycloaddition unterdrückt somit die Recyclisierung vollständig. Aus der beobachteten Nicht-stereospezifität - 25% des Fumarester-Addukts weisen trans-ständige Arylreste

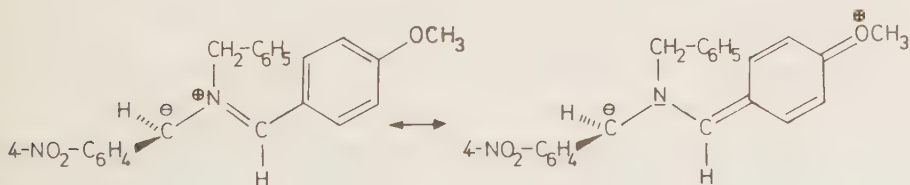
in 2- und 5-Stellung auf - folgt notwendig, daß die Isomerisierungsschwelle wesentlich niedriger sein muß als die der Recyclisierung des cis-Azomethin-ylids, m.a.W.,

$$k_J, k_2D \gg k_{-1}.$$

Was könnte der Grund für diese niedere Rotationsbarriere sein ? Azomethin-ylide lassen sich durch die Grenzformeln a bis d beschreiben.



Eine stärkere Fixierung der Ladungen an den Termini durch Elektronenzug und -schub sollte eine Herabsetzung der Rotationsbarriere bewirken. Zudem erscheint uns hier auch die 90°-Twist-Form besonders gut stabilisiert. Die Anionladung wird durch 4-Nitro übernommen, während der positiven Ladung immer noch ein ausgedehntes mesomeres System zur Verfügung steht.



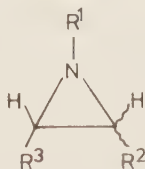
B. Diskussion

1. Relative Reaktivität cis-trans-isomerer Aziridine

Bei den in 2,3-Stellung arylsubstituierten Aziridinen (16, 34, 47 in Tab. 21) genießt das cis-Isomere im cis,trans-Gleichgewicht einen Vorzug unterschiedlicher Größenordnung. Dagegen findet man für den 1(4-Methoxyphenyl)-aziridin-2,3-dicarbonsäureester in Essigester 30% des cis- und 70% des trans-Isomeren im Gleichgewicht (Lit. 88). LUTZ und TURNER stellten unter Basenkatalyse das cis, trans-Gleichgewicht bei 1-Benzyl-2,3-dibenzoylaziridin ein; in tert. Butanol ergaben sich 25% cis + 75% trans, während in stärker polaren Äthanol der cis-Gehalt auf 75% ansteigt (Lit. 91). Die Ursachen der unterschiedlichen Gleichgewichtslagen der trisubstituierten Aziridine - schon S. 81 wurde das Problem angeschnitten - ist unbekannt.

Die Tab. 21 verrät eine grobe Beziehung zwischen kinetischen und thermodynamischen Daten. Das Verhältnis der Ringöffnungs-Konstanten von trans- und cis-Aziridin ist dort groß, wo die trans-Form das energetisch benachteiligte Isomere ist und umgekehrt. Da die Azomethin-ylide aus cis- und trans-16 mit nahezu gleicher RG-Konstante den elektrocyclischen Ringschluß eingehen, liegt es zumindest nahe, daß das Verhältnis k_1/k'_1 die Bevorzugung von cis-16 im Gleichgewicht widerspiegelt. Obwohl der Übergangszustand der Ringöffnung schon dem Azomethin-ylid strukturell nahesteht, schlagen Energieunterschiede der Aziridin-Grundzustände noch kräftig zu Buche. Da die Wechselbeziehung zwischen den cis-trans-Isomeren je-

Tab. 20. RG-Konstanten für die Ringöffnung substituerter Aziridine
in 1,2-Dichlorbenzol bei 100°C

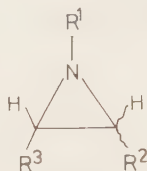


	R¹	R²	R³	10⁵ k₁ (sec⁻¹) Lit.	
				cis	trans
34	H	C₆H₅	C₆H₅	0.31	12.7
32	CH₂-C₆H₅	C₆H₅	C₆H₅	1.24	22.6
47	CH₂-C₆H₅	4-CH₃O-C₆H₄	4-NO₂-C₆H₄	17.0	208
35	CH₂-C₆H₅	CO-C₆H₅	C₆H₅	133	109
36	CH₂-C₆H₅	CO-C₆H₅	CO-C₆H₅	14.8	7.5 109
16	C₆H₅	C₆H₅	C₆H₅	18.2¹	15.5² 1880²
35	C₆H₅	4-NO₂-C₆H₄	4-NO₂-C₆H₄	228¹	
7	4-CH₃O-C₆H₄	CO₂CH₃	CO₂CH₃	6.18³	5.17³ 88

aus BODENSTEIN-Diagramm extrapoliert
in Adiponitril; auf 100°C extrapoliert
in Essigester

weils sechs RG-Konstanten enthält, ist die erwähnte Beziehung nur
qualitativ nachweisbar, nicht quantitativ bestimmend. Eben diese
quantitative Korrelation vermißt man auch beim Vergleich der drei
3,3-diaryl-substituierten Aziridine 16, 34 und 47. Solange man die

Tab. 21. Verhältnisse der Ringöffnungskonstante cis-trans-isomerer Aziridine und Gleichgewichtslagen bei 100°C



	R ¹	R ²	R ³	k _{1trans} /k _{1cis}	K trans/cis
<u>16</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	121	0.27
<u>32</u>	CH ₂ -C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	18	0.25
<u>47</u>	CH ₂ -C ₆ H ₅	4-CH ₃ C-C ₆ H ₄	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	12	0.1
<u>34</u>	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	41	unbekannt
<u>66</u>	CH ₂ -C ₆ H ₅	CO-C ₆ H ₅	CO-C ₆ H ₅	0.5	3.0 ¹
<u>7</u>	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	0.8	2.45

1 in tert.-Butanol basenkatalytisch eingestellt (Lit. 91)

Ursachen der Begünstigung von cis-2,3-Diaryl-aziridinen und trans-2,3-Dimethoxycarbonyl- oder trans-2,3-dibenzoyl-aziridinen nicht kennt, lassen sich auch die Verhältnisse der Ringöffnungskonstanten nicht sinnvoll diskutieren.

Auf Seite 121 wurde bereits erwähnt, daß man für das 2,3-Diphenyl-aziridin (34) ein größeres K_{1trans}/k_{1cis}-Verhältnis erwarten würde als für das 1,2,3-Triphenyl-aziridin (16). Gleiches gilt für das 1-Benzyl-2,3-diphenyl-aziridin (32); auch hier sollte das exo,exo-

Azomethin-ylid vom gegenüber Phenyl kleineren N-Substituenten pro-
 itieren. Tab. 21 zeigt aber ein um eine Zehnerpotenz abnehmendes
 Verhältnis der Ringöffnungskonstanten. Die Abb. 40, die allerdings
 auf die Korrelation dreier cis-trans-isomerer Aziridine beschränkt
 ist, legt nahe, daß diese Abnahme in etwa mit einer besseren induk-
 tiven Stabilisierung der Onium-Ladung einhergeht. Die Lösung des
 komplexen Zusammenspiels sterischer und elektronischer Effekte muß
 offen bleiben.

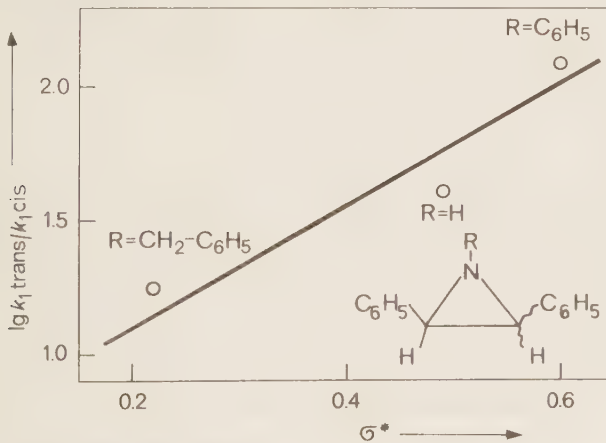


Abb. 40. Korrelation zwischen $\lg k_{1\text{cis}}/k_{1\text{trans}}$ und σ^* -Werten von
 WAF (Lit. 110)

2. Einfluß von Stickstoff-Substituenten auf die Ringöffnungs-Konstante

Tab. 20 lehrt, daß sich die Ringöffnungskonstanten der trans-2,3-Di-
 phenyl-aziridine mit $\text{R} = \text{H}$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ und C_6H_5 wie 1 : 1.8 : 16 verhal-
 ten. Wie trägt man der rascheren Ringöffnung Rechnung ?

Auf den ersten Blick würde man eine Beziehung in der umgekehrten Richtung erwarten. Das N-Phenyl-aziridin wird durch die Anilin-Mesomerie, wenngleich diese durch die Nichtplanarität des N-Bindungssystems geschwächt ist, stabilisiert, verglichen mit $R = H$, Benzyl. Im Azomethin-ylid hat der zentrale Stickstoff ohne Beteiligung des N-Phenyls schon Immonium-Charakter. Die Anilin-Mesomerie geht also nach der Ringöffnung vollends verloren. Wenn der Übergangszustand der Ringöffnung dem Azomethin-ylid bereits nahesteht, wie es die endergonische Reaktion erwarten läßt, dann sollte das Aziridin mit $R = C_6H_5$ einer höheren Aktivierungsenergie bedürfen als diejenigen mit $R = H$, Benzyl. Das Gegenteil ist der Fall.

Abb. 41 unterstreicht diese Problematik. Zwar sind die eingesetzten Aziridine in ihrer Basizität nicht bekannt; die Korrelation der pK_S -Werte der substituierten Dimethylamine mit den $\lg k_1$ der trisubstituierten Aziridine ist aber wohl kein Wagnis. Erhöhte Basizität am Aziridin-Stickstoff sollte gesteigerte Bereitschaft beinhalten, das Azomethin-ylid zu bilden. Die Beziehung ist umgekehrt.

Möglicherweise wurde der Einfluß des N-Phenyls auf das Energieniveau des Aziridins oben nicht korrekt erfaßt. Wie in Tab. 9 gezeigt, ist im 1-Phenylaziridin die C-C-Bindung um $0.06 \text{ \AA}$ länger als im Grundkörper und entsprechend schwächer. Der Anilin-Stickstoff ist dank der Konjugation des Phenyls mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoff weitgehend sp^2 -hybridisiert. Im Dreiring führt dies zu einer erhöhten Ringspannung aufgrund der Winkelvergrößerung; diese könnte wohl die Bindungsverlängerung erklären. Man könnte in der Schwächung

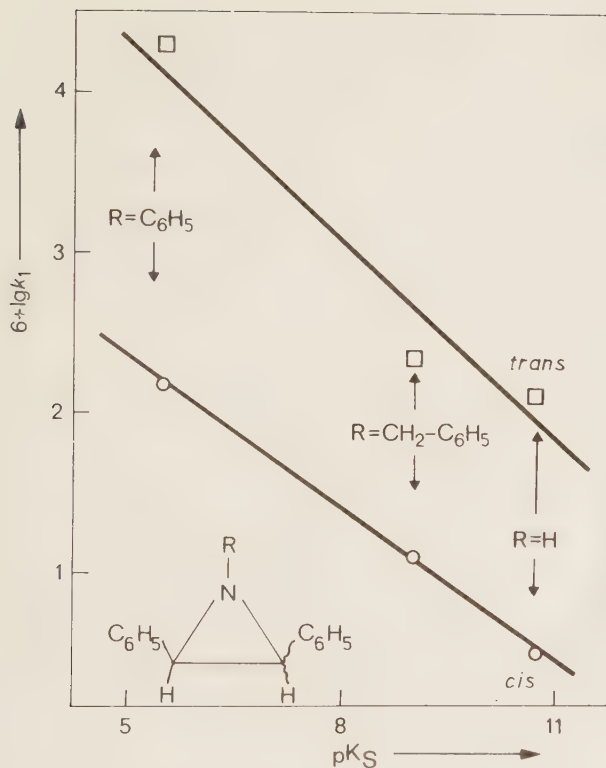
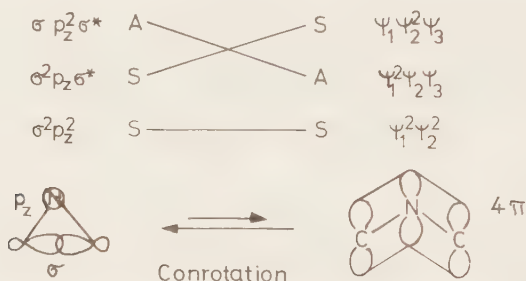


Abb. 41. Korrelation zwischen pK_S der Amine $R-N(CH_3)_2$ (Lit. 111) und $\lg k_1$ der am Stickstoff durch R substituierten 2,3-Diphenylaziridine

der CC-Bindung eine gewisse Vorleistung auf die electrocyclische Ringöffnung sehen; jedoch fällt es schwer, den Bruttoeinfluß des N-Phenyls auf das Aziridin-Energieniveau in einer Hebung statt einer Senkung zu sehen.

Mesomere bzw. induktive Substituenteneffekte verändern erheblich die Inversionsbarriere am pyramidalen Stickstoff. Für trans-1,2,3-

Triphenylaziridin (trans-16) wurde diese zu 8 kcal/mol abgeschätzt (S. 18). Für die N-Benzyl-Verbindung trans-32 ergibt sich mit Gl. (1) aus der Koaleszenztemperatur $T_C = 10^\circ\text{C} \pm 10$ und $\Delta\nu = 44$ Hz zu 13.5 - 14. 5 kcal/mol und für trans-2,3-Diphenylaziridin errechnet sie sich aus $T_C = 32^\circ\text{C} \pm 5$ und $\Delta\nu = 19$ Hz bei -23°C (Lit.74) zu 15.6 kcal/mol. Wie zu erwarten, führt die Senkung der Amin-Basizität zur Verminderung der Inversionsbarriere. Hilft uns das weiter ?



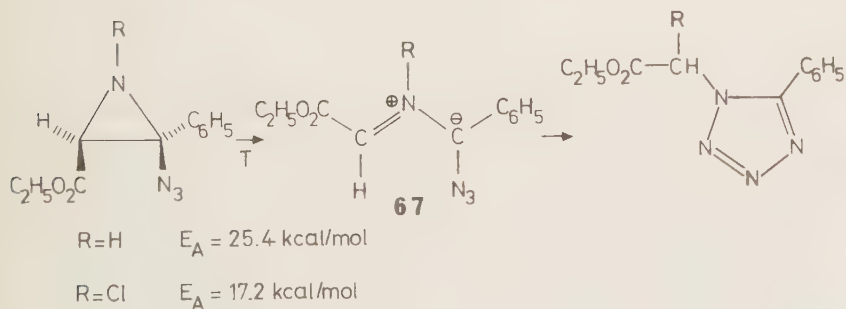
Schema 11. Mehrelektronen-Korrelationsdiagramm für die conrotatorische Ringöffnung des Aziridins zum Azomethin-ylid

Für die conrotatorische Ringöffnung des Cyclopropyl-anions sowie des Aziridins ist die zweizählige Symmetrieachse nur dann ein den Prozeß beherrschendes Symmetrieelement, wenn man das freie Elektronenpaar am C-1 bzw. N in einem p_z -Orbital unterbringt. Das Korrelationsdiagramm der Molekülzustände (Schema 11) unterstreicht dies in Ergänzung der MO-Korrelationen des Schemas 1. Als Denkmodell ließe sich die Ringöffnung in 2 Schritte zerlegen. Zunächst wird die am N plane Konformation hergestellt, dann beginnt die Lösung der 2,3-Bindung. In Aziridinen mit geringer Inversionsschwelle würde der erste Schritt wenig Energieaufwand kosten.

Allerdings müssen die Experimente von SPLITTER, SU, ONO und CALVIN

(Lit. 112) zur photochemischen Elektrocyclisierung von trans-Nitronen zu trans-Oxaziridinen hier erwähnt werden. Würde der Ringschluß zunächst zum am Stickstoff planen Oxaziridin führen, sollte die Stereochemie des Ausgangs-Nitrons verloren gehen. Es ist aber zu bedenken, daß die vom S_1 -Zustand ausgehende Disrotation eine Spiegelebene auch dann bewahrt, wenn die Korrelation vom Nitron unmittelbar zum Oxaziridin mit pyramidalem N führt.

1-Chlor-aziridine besitzen sehr hohe Inversionsbarrieren (Lit. 113) und sollten im Rahmen der (unverstandenen) Beziehung der Abb. 41 eine Verlangsamung der Ringöffnung bewirken. SZEIMIES (Lit. 114) beobachtete Umlagerungen von 2-Azido-2-phenyl-aziridin-3-carbonestern zu Tetrazolen und stellte dabei eine wesentliche Reaktionsbeschleunigung durch N-Chlor fest. Allerdings ist dabei die Azomethin-ylid-Zwischenstufe 67 nicht gesichert. Der große E_A -Unterschied läßt, wie auch SZEIMIES angibt, für die N-Chlor-Verbindung einen anderen Umlagerungsmechanismus vermuten.



Bei eigenen Versuchen, cis-2,3-Diphenylaziridin (cis-32) unter milden Bedingungen mit tert.-Butyl-hypochlorit zu chlorieren, ließ sich nach wäßriger Aufarbeitung nur Benzaldehyd nachweisen. Auch GASSMANN und Mitarbeiter isolierten bei der Chlorierung mit Natriumhypochlorit im Rahmen ihrer Untersuchungen über die Solvolyse der N-Chloraziridine nur Benzaldehyd (Lit. 115); es wurde vermutet, daß nicht das Heteroanalogon des Cyclopropyl-anions, sondern daß nach Solvolyse das Heterocyclopropyl-kation den Ring öffnet.

Im Grundzustand sind keine großen Unterschiede zwischen Äthylenimin und N-Chloraziridin zu erkennen. Bindungsindizes, die ein Maß für den Bindungscharakter sind und sich aus der Summe der Quadrate der Bindungsordnungen ergeben, lassen sich aus CNDO/2-Rechnungen ermitteln (Tab. 22). Man sieht, daß der Einfluß des Chlors auf die Stärke der Bindung unerheblich ist. Ausgeprägter ist die Schwächung der CC-Bindung beim Übergang vom pyramidalen zum planaren Modell mit sp^2 -Hybridisierung am N, den die N-Inversion erfordert.

Der Zusammenhang zwischen Ringöffnungsgeschwindigkeit und Inversionsbarriere bietet derzeit eine ad hoc-Abstufung der N-Substituenteneinflüsse. Die Inversionsbarriere sinkt allgemein unter dem Einfluß von induktiv elektronenliefernden Substituenten und von π -Akzeptoren. π -Donoren und Substituenten hoher Elektronegativität dagegen erschweren das Durchschwingen (Lit. 117). Ob das letztere auch für die Ringöffnung der Aziridine gilt, muß erst an weiterem Material geprüft werden; die im Vergleich zum Aziridin 16 höhere Cycloadditionstemperatur des 2,3-Diphenyl-aziridin-1-carbonesters (Lit. 62)

Tab. 22. Bindungsindizes der C-C-Bindung in Aziridin und N-Chloraziridin (Lit. 116)

				mit d-Orbital- beteiligung
pyramidal	1.0524	1.0827	1.0744	
planar	1.0031	0.9823	0.9836	

spricht dagegen. Der Aziridin-1-carbonester besitzt eine um 4 kcal/mol kleinere Inversionsbarriere als das 1-Phenylaziridin (Lit. 117).

3. Einfluß der C-Substituenten

Die Aktivierungsenergie der Ringöffnung sollte um so niedriger sein, je besser die negative Ladung des entstehenden Azomethin-ylids durch elektronen-anziehende Substituenten stabilisiert wird. Ein Maß für die Anion-Stabilisierung bilden CH-Aciditätskonstanten der Verbindungen $R-CH_3$.

FASEEH untersuchte eine Reihe von 1-Benzyl-3-phenyl-aziridinen mit wechselndem 2-Substituenten, deren Ringöffnungskonstanten in Abb. 42 mit geeigneten pK_S -Werten korreliert sind (Lit. 109). Die Korrelation gibt nur den Trend wieder und läßt sich verbessern, wenn man die Stabilisierung auf den mesomeren Effekt beschränkt. Dies geschieht in Abb. 43 durch Auftragen der logarithmierten Ringöffnungskonstanten gegen die σ_m -Werte von TAFT (Lit. 118); leider stehen nur

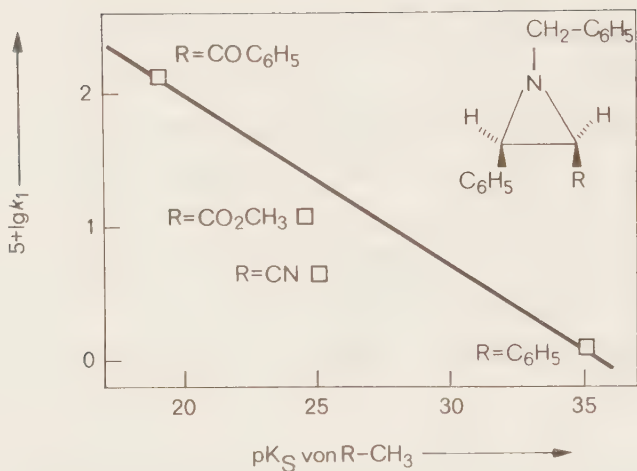
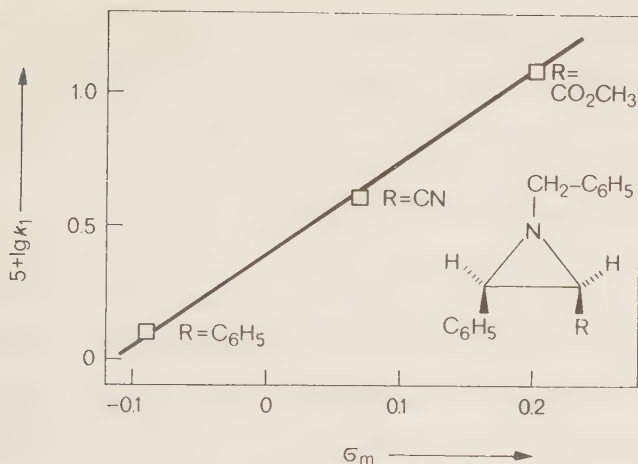


Abb. 42. Korrelation der $\lg k$ -Werte einiger Aziridine gegen pK_s von $R-CH_3$ -Säuren (Lit. 105)

drei Werte für die Korrelation zur Verfügung. Der Wert für Benzoyl ist nicht verfügbar.

In der mesomeren Stabilisierung der negativen Ladung ist die Estergruppe der Cyan- und Phenylgruppe überlegen. Es ist allerdings nicht evident, warum der Prozeß nur vom mesomeren Substituenten-Effekt und nicht von der gesamten Anion-Stabilisierung profitieren soll. Die Bedenken werden noch größer, wenn man sich vergegenwärtigt, daß der 2,3-Dicarbonester 7 langsamer den Ring öffnet als 1,2,3-Triphenylaziridin (16), obwohl die Carbonestergruppe gemäß obiger Beziehung stärker aktivieren sollte. Daß man in einem Fall 4-Methoxy-phenyl und im anderen Phenyl am Stickstoff hat, kann den Unterschied nicht begründen. Beziehen wir noch das



Abbt. 43. Korrelation der Ringöffnungskonstante gegen die

σ_m -Werte von TAFT

1-Phenyl-cis-2,3-di(4nitrophenyl)-aziridin (55) in den Vergleich ein, so stellen wir eine Beschleunigung um den Faktor 12.5 gegen= über cis-16 fest, $\Delta\Delta G^\ddagger = 1.9$ kcal/mol entsprechend.

Spielt evtl. auch eine Radikal-Stabilisierung eine Rolle? Hier ist die Estergruppe dem Phenyl unterlegen. Aus Bindungsdissoziations= energien weiß man, daß Phenyl ein Methylradikal um 11 kcal/mol besser stabilisiert, als die Carbonestergruppe dies vermag (Lit. 119). Die energetische Stabilisierung durch Nitrophenyl wurde nicht gemessen, doch weiß man z.B. von der radikalischen Phenylie= rung von Benzolderivaten, daß eine Nitrogruppe beschleunigend wirkt. Wir müssen uns deshalb fragen, ob die Azomethin-ylide zu= mindest partiellen Diradikalcharakter aufweisen. HAYES und SIU (Lit. 120) errechnen mit einer nichtempirischen SCF-Methode unter

Berücksichtigung von Konfigurations-Wechselwirkung Prozent Diradikal-Charakter für verschiedene Allylanionen:

Allyl-anion	8
Azomethin-ylid	30
Carbonyl-ylid	38

Die Autoren betrachten das Heteroallyl-anion als Linearkombination der "normalen" Azomethin-ylid-Grenzformeln mit der des π -Diradikals $\dot{a}-b-\dot{c}$. Als Diradikal-Charakter definieren sie den über die Quadrate der Koeffizienten der Wellenfunktion ermittelten prozentualen Anteil. Zu beachten ist dabei, daß es sich nicht um ein echtes Diradikal handelt, sondern daß sich die Elektronen wie in Trimethylen (ring-geöffnetes Cyclopropan) noch im Zustand der Spinkopplung befinden, einer langen Bindung zwischen den Termini entsprechend.

Eine Beteiligung der diradikalischen Grenzformeln würde verständlich machen, warum Phenyl- und Estergruppe in vergleichbarem Ausmaß die Aziridin-Ringöffnung aktivieren: Für Anion-Charakter der terminalen Zentren sollte man Ester > Phenyl erwarten, für Diradikalcharakter die umgekehrte Folge. Mit der Erniedrigung des Immonium-Charakters des Azomethin-ylid-N sollten π -Akzeptoren als N-Substituenten wieder in Mesomerie-Beziehung treten können. Eine Schwierigkeit: Für Zwischenstufen vom Diradikaltyp lassen sich u.U. niedrige Rotationsbarrieren erwarten. Das Experiment zeigte gerade eine hohe Isomerisierungsbarriere beim 1,2,3-Triphenylaziridin.

Auch wenn die Erhöhung der Elektronegativität am Mittelzentrum, wie

sie durch einen stufenweisen Austausch von CH gegen $\oplus$ NR oder O $\oplus$ oder durch induktiv elektronen-anziehende Substitution bewirkt wird, zu einer sinkenden Allylanion-Stabilisierung und zu einer Erhöhung des terminalen Radikalcharakters führt, erscheint die Beschreibung als Azomethin-ylid immer noch überlegen. Allerdings müssen zahlreiche Probleme als noch ungelöst angesehen werden. Der Austausch einer Phenylgruppe im 1-Benzyl-cis-2,3-diphenylaziridin gegen Benzoyl brachte z.B. eine 107-fache Beschleunigung der Ringöffnungskonstante. Ersetzt man auch das zweite Phenyl durch Benzoyl, tritt eine 9-fache Reaktionsverlangsamung ein (Tab. 20). Wie kompliziert das Zusammenspiel elektronischer und sterischer Effekte im Grund- und Übergangszustand ist, wird ersichtlich, wenn man 1-Benzyl-2,3-dibenzoyl- (66) mit 1-Benzyl-2,3-diphenylaziridin (32) vergleicht. Trans-66 öffnet 3-mal langsamer den Ring als trans-32, während cis-66 12-mal rascher ist als cis-32.

Betrachtet man eine der Sextett-Grenzformel c und d des Azomethin-ylids auf S. 131, so wird man der Möglichkeit gewahr, durch elektro-nen-liefernde Substituenten an einem Terminus und elektronenanzie-hende am zweiten eventuell eine zusätzliche Stabilisierung zu er-zielen. Meine Absicht, 2,3-Diphenyl- mit 2-p-Methoxyphenyl-3-p-nitrophenyl- und 2,3-Di-p-nitrophenyl-aziridin, am Stickstoff durch Phenyl oder Benzyl substituiert, in der Ringöffnung zu vergleichen, scheiterte an den synthetischen Schwierigkeiten. Immerhin gelang die Darstellung des 1-Benzyl-cis- und -trans-2(4-methoxyphenyl)-3(4-nitrophenyl)-aziridins (47). Die Ringöffnung von cis- und trans-Form, über die Cycloaddition an Diäthyl-fumarat in o-Dichlorbenzol dilatometrisch bei 100°C gemessen (Tab. 20), ist 14 bzw. 9 mal rascher als die von 1-Benzyl-cis- und -trans-2,3-diphenylaziridin

(32). Es erscheint möglich, aber nicht sicher, daß die Methoxy=phenyl-Gruppe über die Stabilisierung einer positiven Ladung am Kohlenstoff zur energetischen Senkung des Azomethin-ylid-Grundzustands beiträgt.

Es zeichnet sich noch keine umfassende Theorie für die Substituenteneinflüsse auf die Ringöffnung ab. Auch die folgenden Schlüsse haben nur vorläufigen Charakter:

- a. Substituenten am C, die negative Ladung stabilisieren, erleichtern nach Zahl und Art die Ringöffnung, vermutlich über die Stabilisierung des Azomethin-ylids.
- b. N-Substituenten, die ein planes N-Bindungssystem fördern, erleichtern die Ringöffnung.

VIII. Weitere Syntheseveruche in der Aziridin-Reihe

Die Studien zur Strukturabhängigkeit der Ringöffnungsgeschwindigkeit sollten durch weitere Modelle ergänzt werden. Ehe einzelne Synthese-Bemühungen zu neuen Aziridinen aufgezeigt werden, sollen einige grundsätzliche Wege kurz dargestellt werden.

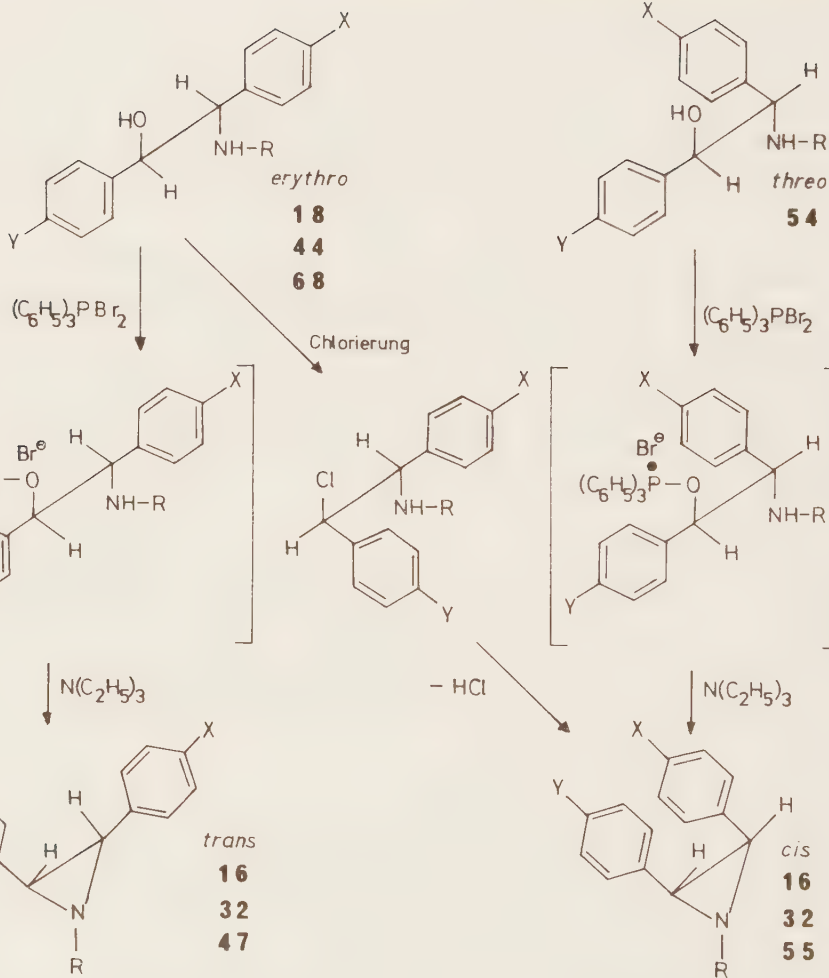
A. Allgemeine Übersicht zur Aziridin-Darstellung aus Aminoalkoholen

Die allgemeine Synthese für Aziridine gründet sich auf den Ringeschluß von α -Aminoalkoholen. Lange bekannt, sind hierfür die Wege von GABRIEL (Lit. 121) über die Halogenverbindung und von WENKER (Lit. 122) über den Schwefelsäureester. Für 2,3-diaryl-substituierte Aziridine empfiehlt sich der Weg über die Halogenverbindung,

Da bei der Methode von WENKER mit Sulfonierung der aromatischen Systeme zu rechnen ist. Die anderen Aziridin-synthesen, wie die Cycloaddition von Aziden an olefinische Doppelbindungen mit anschließender Stickstoff-Eliminierung sowie die Umsetzung von Aminen mit 1,2-Dibromäthan-Abkömmlingen, scheitern sehr leicht, wie die Literatur und eigene Versuche zeigten, an mangelnder Reaktivität. Die Reduktion von Ketoximen mit Lithiumalanat führt zu N-unsubstituierten Aziridinen, in die nur selten nachträglich der gewünschte Rest eingeführt werden kann. Auch die Carben-Addition an Azomethine unter Bildung von Aziridinen scheint auf Einzelfälle beschränkt zu sein (Lit. 123).

Für alle 1,2,3-trisubstituierten Aziridine, die von mir dargestellt wurden, war der Aminoalkohol die entscheidende Zwischenstufe. Die Aminoalkohole sind durch Reduktion der α -Keto-amine, durch Addition von Aminen an Epoxide oder durch Hydrolyse von Oxazolidinen zugänglich.

Wie vollzieht sich sterisch die Aziridin-Bildung aus den Aminoalkoholen? WEISSBERGER und BACH untersuchten die Synthese des cis- bzw. trans-2,3-Diphenylaziridins unter Halogenierung optisch aktiver 2-Amino-1,2-diphenyläthanoole (Lit. 63), deren Zugehörigkeit zur threo- bzw. erythro-Reihe LUTZ, FRECK und MURPHY (Lit. 47) klärten. Bei Einwirkung von Ammoniak auf trans-Stilbenoxid entsteht der erythro-Alkohol und entsprechend aus dem cis-Isomeren die threo-Verbindung. Das erythro-2-Amino-1,2-diphenyläthanol geht dann bei Chlorierung mit Phosphorpentachlorid in das threo-2-Amino-1-chlor-1,2-diphenyl-äthan über, das den Ring unter erneuter WALDEN-Umkehr zum cis-Diphenylaziridin schließt. Die intramolekulare



Aminoalkohol	R	X	Y	Aziridin
18	C_6H_5	H	H	16
68	$CH_2-C_6H_5$	H	H	32^a
54	$CH_2-C_6H_5$	NO_2	OCH_3	55
44	C_6H_5	NO_2	NO_2	47

nucleophile Substitution unter Inversion zeigten auch DICKEY, FICKETT und LUCAS bei Anwendung der WENKER-Methode auf das erythro-3-Amino-butan-2-ol, aus dem sie das trans-Dimethylaziridin erhielten (Lit. 124). Da hier der erste Schritt, die Schwefelsäure=ester-Bildung, unter Konfigurationserhaltung abläuft, tritt nur einmaliger Konfigurationswechsel ein. Zum selben Ergebnis kamen 1970 OKADA, ICHIMURA und SUDO bei der Umwandlung des Ephedrin-Pseudoephedrin-Systems in Aziridine über das Alkoxy-triphenylphosphonium-bromid (Lit. 48). Man kann somit aus ein und demselben Aminoalkohol durch Anwendung zweier verschiedener Cyclisierungsmethoden die beiden isomeren Aziridine erhalten (Schema 12).

Die Kenntnis der Konfiguration des Alkohols erlaubt eine Voraussage über die Geometrie des entstehenden Aziridins. Vorsicht ist nur bei Aziridinen mit niedriger Isomerisierungsschwelle geboten. Wie ermittelt man die Konfiguration der Aminoalkohole? Wurde der Alkohol aus dem Oxiran durch Reaktion mit einem Amin dargestellt, darf man sich an die Literaturerfahrung halten, daß aus dem cis-Isomeren die threo-Verbindung entsteht und entsprechend aus der trans-Form der erythro-Aminoalkohol (Lit. 47, 70, 125). Eine Hilfe bietet in vielen Fällen das IR-Spektrum des Aminoalkohols. Die Verbindungen vom threo-Typ zeigen in KBr eine Bande für die assoziierte OH-Schwingung, während die erythro-Form aufgrund der intermolekularen Assoziation nur eine breite tiefliegende OH-Bande aufweist. In der threo-Form ist die Ausbildung von intramolekularen Wasserstoff-Brückenbindungen möglich, deren Streckschwingung bei 3400 bis 3600 cm^{-1} beobachtbar ist. In unpolaren Lösungsmitteln findet man bei erythro-Aminoalkoholen eine schwä=

Tab. 23. Schmelzpunkte und IR-Daten verschiedener 1,2-Diaryl-aminoalkohole

Aminoalkohol	Schmp. °C	Zuordnung	Lit.	NH- cm ⁻¹	OH-Bande cm ⁻¹	in
2-Anilino-1,2-diphenyläthanol (18)	112	threo	47, 125		3520 s / 3650 s	KBr
2-Anisidino-1,2-diphenyläthanol	123	erythro		3345 s	3250 b	KBr ⁺
2-Anilino-1,2-di(4-nitrophenyl)-äthanol (54)	100 - 102	erythro		3320 / 3340	3200 b	KBr ⁺
2-Anilino-1,2-di(4-methoxyphenyl)-äthanol (69) flg.	174 - 176	threo		3475 s	3520	KBr ⁺
2-Anilino-2(4-methoxyphenyl)-1(4-nitro-phenyl)-äthanol (75)		unsicher		3420 b	3560 bg / 3615sf	CCl ₄ ⁺
2-Anilino-2(4-methoxyphenyl)-1(4-nitro-phenyl)-äthanol (75)	119 - 121.5	erythro		3420	3490	KBr ⁺
2-Benzylamino-1,2-diphenyl-äthanol (68)	154 - 155.5	erythro	47	3390	3490 g / 3570 f	CCl ₄ ⁺
1(4-Methoxyphenyl)-2(4-nitrophenyl)-2-benzylamino-äthanol (44)	176 - 177	erythro		3310	3150 b	KBr ⁺
1,2-Di(4-nitrophenyl)-2-benzylaminoäthanol	122 - 125	threo		3300 / 3410	3100 b	KBr ⁺
1,2-Diphenylaminoäthanol	155 - 157	erythro		3380 b	3550 g	THF ⁺
	127 - 128	threo		3280	3400 b	KBr ⁺
	165 - 166	erythro		3300	3400 / 3160 b	KBr ⁺
		threo	63, 47	3335 / 3405	3460 g / 3625 f	CCl ₄
		erythro	IR 127	3330 / 3395	3495 g / 3620 f	CCl ₄

+ eigener Wert

s = scharfe Bande

b = breite Bande

f = freies OH

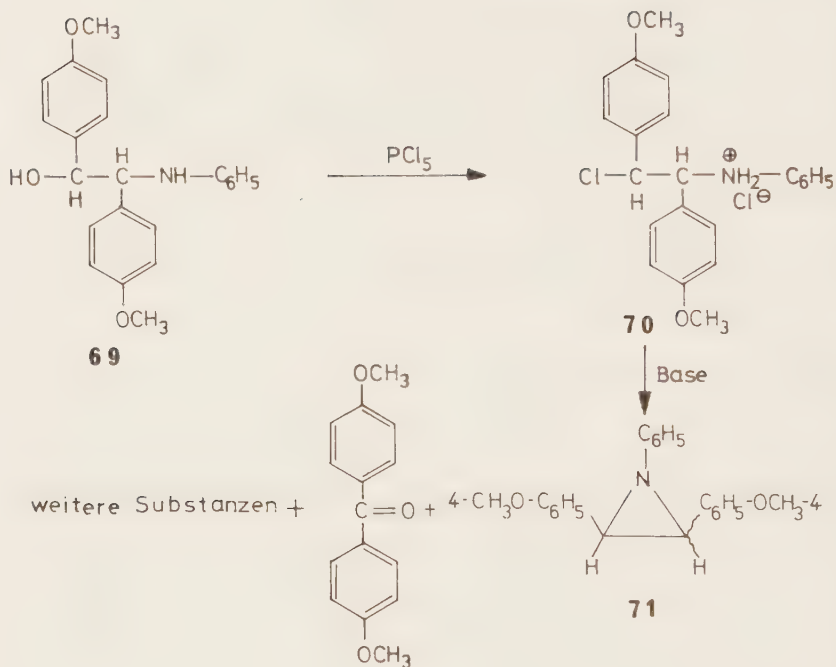
g = gebundenes OH

chere intramolekulare Wasserstoffbrücke als in den threo-Verbindungen, d.h. eine geringere Verschiebung der assoziierten OH-Bande zu kleineren Wellenzahlen (Lit. 126). Tab. 23 führt einige Aminoalkohole mit ihren IR-Absorptionen der NH- und OH-Gruppe auf. Sind beide kristallin zugänglich, kann man aus dem niedrigeren Schmelzpunkt auf die threo-Struktur schließen.

B. Einige erfolglose synthetische Bemühungen

1. 1-Phenyl-2,3-di(4-methoxyphenyl)-aziridin

Aus Anisoin und Anilin war das N- 4,4'-Dimethoxydesyl-anilin zugänglich. Dieses ließ sich fast quantitativ mit Lithiumaluminiumhydrid zu 2-Anilino-1,2-di-(4-methoxyphenyl)-äthanol (69) reduzieren. Mit Phosphorpentachlorid wurde ein Hydrochlorid erhalten, das dem 2-Anilino-1-chlor-1,2-di(4-methoxyphenyl)-äthan (70) zugeschrieben wurde. Nach Einwirkung verschiedenster Basen (u.a. Kaliumhydroxid, Kalium-tert.-butylat, Triäthylamin, Natriumcarbonat, bas. Aluminiumoxid) wurden nur Substanzgemische erhalten; in protischen wie aprotischen Lösungsmitteln entstand immer als stabilstes Folgeprodukt das 4,4'-Dimethoxybenzophenon. Das 1-Phenyl-2,3-di(4-methoxyphenyl)-aziridin (71) wurde NMR-spektroskopisch nachgewiesen, aber nicht isoliert. Bei allen Versuchen, es chromatographisch oder durch Umkristallisation zu reinigen, fiel letztlich der Benzophenon-Abkömmling an. Die Konfiguration des Aziridins wurde nicht eindeutig geklärt. Bis -60°C zeigte das Singulett der 2- und 3-Ringprotonen bei τ 6.44 in Deuteriochloroform keine Veränderung, doch kann die Barriere der N-Inversion, wie wir von 16 wissen, recht tief liegen.



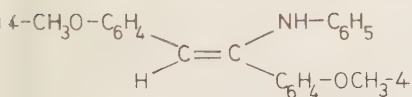
Auch die Lage des Signals läßt keine Schlüsse zu, wie Tab. 24 lehrt.

Tab. 24. γ -Werte für 2,3-Protonen in CDCl_3

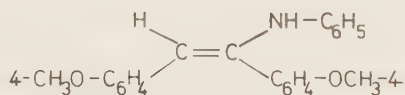
Aziridin	<u>cis</u>	<u>trans</u>
2,3-Diphenyl-	6.45	7.02
1,2,3-Triphenyl-	6.46	6.45
1-Phenyl-2,3-di(4-nitrophenyl)-	6.13	
1-Phenyl-2,3-di(4-methoxyphenyl)-	6.44	

Nur lediglich der Vergleich der Schritte, die vom Anisoin zum Aminoalkohol führten, legt nahe, daß wie aus Benzoin selbst die erythro-Form entstanden ist, aus der das cis-Aziridin hervorgehen sollte.

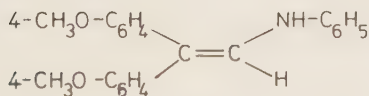
Zwei weitere Substanzen wurden ebenfalls nicht völlig rein erhalten. Die Massenspektren beider Verbindungen legen nahe, daß es sich um Isomere des Aziridins handelt; in einem Fall bestätigt dies auch die Analyse. Das Infrarotspektrum dieser Verbindung besitzt eine scharfe Absorption bei 3385 cm^{-1} , die der NH-Valenzschwingung zugeordnet wird; bei 1643 cm^{-1} findet man die starke C=C-Bande eines Enamins. Im Kernresonanzspektrum traten zwei Methyläthersignale auf; bei $\tau\ 6.6$ zeigt sich ein schlecht aufgelöstes 1H-Dublett. Die Enamin-strukturen 72, 73 oder 74 werden diskutiert.



72



73



74

72 und 73 gehen auf die baseninduzierte Chlorwasserstoff-Eliminierung aus 70 zurück. Der Weg zu 74 enthält eine Arylgruppenwanderung, die die Bildung des Dimethoxybenzophenons verständlich machen würde.

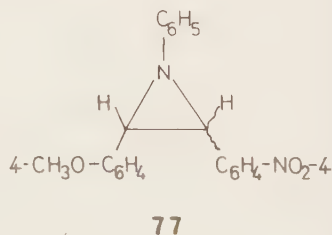
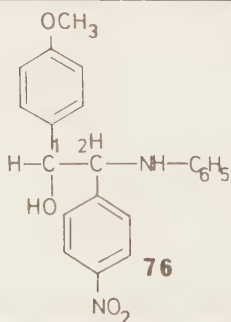
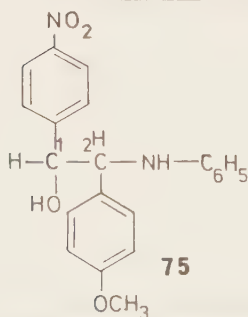
STEVENS und GASSER beschrieben die leichte Hydrolyse von N-Aryl-

2,2-diaryl-enaminen zu Ketonen (Lit. 128). Allgemein gelten Enamine als an Luft und Licht nicht beständig (Lit. 129).

Auch in einem weiteren Fall wurde ein Benzophenon-Abkömmling gefunden. Halogenierte man das 1(4-Methoxyphenyl)-2(4-nitrophenyl)-2-benzylamino-äthanol (44) mit Phosphorpentachlorid und behandelte anschließend mit Kaliumcarbonat in Methanol, erhielt man nach Säulenchromatographie 4-Methoxy-4'-nitro-benzophenon als einzige identifizierbare Substanz.

Eine zweite kristalline Verbindung ließ sich nicht charakterisieren, da physikalische und analytische Daten nicht aussagekräftig waren. Das IR-Spektrum zeigte keine charakteristischen Absorptionen; ein Kernresonanzspektrum wies auf zwei unterschiedliche Methoxygruppen und ein olefinisches Wasserstoffatom.

2. 1-Phenyl-2(4-methoxyphenyl)-3(4-nitrophenyl)-aziridin



Die Darstellung ein und desselben 1-Phenyl-2(4-methoxyphenyl)-3(4-nitrophenyl)-aziridins (77) sollte aus den isomeren Aminoalkoholen 75 und 76 erfolgen. 75 und 76 ließen sich als schwer trennbares Gemisch aus der Umsetzung des 4-Methoxy-4'-nitro-trans-stil-

benoxids mit Anilin erhalten; die Zuordnung der Verbindungen ist nicht eindeutig. Unter dem Einfluß der elektronenziehenden Gruppe wird 1-H in 75 um 0.17 ppm gegenüber dem erythro-1,2-Diphenyl-2-anilino-äthanol (18) (1-H τ = 4.97; 2-H 5.33) tieffeldverschoben, während das 2-H durch die p-Methoxygruppe nicht verändert wird. In 76 finden wir 1-H bei τ 5.18, was verständlich ist. Für 2-H würde sich mit τ 5.60 eine starke Hochfeldverschiebung ergeben, deren Ursache unklar ist.

Eine Überführung des Aminoalkohols in das Aziridin gelang nicht. Halogenierung mit Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid mit anschließender Baseneinwirkung und auch die Umsetzung mit Triphenylphosphindibromid und Träthylamin führten zu amorphen, schwerlöslichen Substanzen, die nicht charakterisiert werden konnten.

3. 1-Benzyl-2,3-di(4-nitrophenyl)-aziridin

Versuche, mit den bisher erfolgreichen Methoden aus den in geringen Ausbeuten durch Reaktion von Benzylamin mit cis- bzw. trans-Dinitrostilbenoxid zugänglichen Aminoalkoholen das Aziridin zu erhalten, schlugen fehl.

EXPERIMENTELLER TEIL

IX. Allgemeines

A. Physikalische Meßgeräte

Kernresonanzspektrometer A-60, HA-60 und E 300 B, Hersteller VARIAN; alle τ -Werte beziehen sich auf Tetramethylsilan als internem Standard. Die Spektren wurden nach erster Ordnung ausgewertet, wenn nicht anders erwähnt. Selbstregistrierendes UV-Spektrophotometer RPQ 20 C und DMR 10, Hersteller C. ZEISS; lichtelektrisches Photometer ELKO II, Hersteller C. ZEISS. IR-Spektrometer Modell 125, Hersteller PERKIN-ELMER, Überlingen. Massenspektrometer MS 902, Hersteller AEI, Manchester, Großbritannien. MECHROLAB-Dampfdruck-Osmometer (Temperatur 37°C) für Mol.-Massen-Bestimmungen.

Für die präparative Schichtchromatographie (PSC) wurde "Kieselgel PF₂₅₄" (MERCK), Schichtdicke 0.2 cm, verwendet. Die Zonen wurden nach fallender Wanderungsgeschwindigkeit numeriert.

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

B. Reinigung der Lösungsmittel

Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach den von BUNGE (Lit. 130) und WEISSBERGER (Lit. 131) zusammengestellten Vorschriften.

Das Adiponitril für kinetische Messungen wurde zweimal im Öl=pumpenvakuum destilliert.

Für die photometrischen Messungen in Benzol wurde MERCK-Uvasol-Qualität verwendet.

C. Darstellung und Reinigung der Ausgangsmaterialien

1. erythro-2-Anilino-1,2-diphenyläthanol (18)

Desylanilin wurde abweichend von der Vorschrift von VOIGHT (Lit. 132) mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert. Die Kondensation von Benzoin mit Anilin zum Desylanilin ließ sich in Gegenwart katalytischer Mengen Jod bei 140°C ausführen (89% Ausb.).

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter wurden 9.7 g (0.25 mol) Lithiumaluminiumhydrid in 700 ml absol. Äther vorgelegt. Unter Rühren wurden 110 g (0.38 mol) Desylanilin in 700 ml absol. Benzol in ca. 2 h so zugetropft, daß der Äther im gelinden Sieden blieb. Anschließend rührte man 2 h nach. Durch tropfenweisen Zusatz 20-proz. Natronlauge zerstörte man überschüss. Lithiumaluminiumhydrid, wobei sich das Aluminiumhydroxid körnig an der Gefäßwand absetzte. Man dekantierte die Ätherphase und trocknete mit Magnesiumsulfat über Nacht. Nach Abziehen des Lösungsmittels kristallisierte man aus 300 ml Äthanol um und erhielt 150 g (95%) farblose Prismen vom Schmp. 119-120.5°C (119°C, Lit. 132).

2. cis-1,2,3-Triphenylaziridin (cis-16)

Das Aziridin stellte man aus dem threo-2-Anilino-1-chlor-1,2-diphenyl-äthan-hydrochlorid her, das nach der Vorschrift von TAYLOR, OWEN und WITTAKER (Lit. 46) zugänglich war.

10.32 g (30 mmol) 2-Anilino-1-chlor-1,2-diphenyläthan-hydrochlorid, 4.5 g (80 mmol) Kaliumhydroxid und 100 ml absol. Äthanol wurden 1 h unter Rückfluß gekocht. Man ließ auf ca. 50°C abkühlen und goß in 500 ml Wasser ein. Nach längerem Aufbewahren saugte man ab, kristallisierte das noch feuchte Präparat aus ca. 100 ml Äthanol unter Aktivkohle-Zusatz um und erhielt 6.0 g (74%) farblose Nadeln vom Schmp. 97-99°C. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Äthanol gewann man 5.5 g vom Schmp. 99-100°C (99°C, Lit. 46).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 6.46 (s, 2- und 3-H), 2.91 (mc, 15 arom.H.).

1-Acetoxy-2-anilino-1,2-diphenyl-äthan

Nach 4 d bei Raumtemperatur wurden aus einer Lösung von 200 mg (0.74 mmol) cis-16 und 300 mg Natriumacetat in 2 ml Eisessig 180 mg (74%) farblose Nadeln vom Schmp. 126-127°C isoliert. Eine analysenreine Substanz vom Schmp. 126.5-127°C erhielt man nach einmaliger Umkristallisation aus Äthanol.

IR (KBr): 3400 (NH), 1726 (C=O); 1605, 1506 (st, gegliedert, C_6H_5 -Ringschwingungen); 1365 (CH_3), 1230 (C-O); 700, 748, 689, 782 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging, immer nach fallender Intensität geordnet).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 7.95 (s, CH_3), 5.25 (d, $J_{1,2}$ = 7.0 Hz, 2-H),

3.93 (d, 1-H), 3.58-2.80 (5 arom.H), 2.82 und 2.78 (s, 10 arom.H).

(R 12.1) 2.388 mg Substanz, 6.970 mg CO₂, 1.350 mg H₂O;

7.955 mg Substanz, 0.300 ccm N₂ bei 27°C und 735 Torr.

C₂₂H₂₁NO₂ (331.4) Ber. C 79.73 H 6.39 N 4.23

Gef. C 79.66 H 6.33 N 4.15

3. trans-1,2,3-Triphenylaziridin (trans-16)

a. Durch Isomerisierung von cis-16:

15.0 g cis-16 wurden in 200 ml Mesitylen 60 h auf 150°C erhitzt. Man destillierte das Lösungsmittel bei 11 Torr ab und nahm den Rückstand in 125 ml Petroläther (40-80°C) auf. Nach Kristallisation blieben aus der im Vak. eingeengten Mutterlauge 5.3 g Öl zurück. Hiervon wurden 2.0 g auf eine mit 200 g basischem Al₂O₃ gefüllte Säule (WOELM, Säulen-Ø 30 mm) gegeben. Man eluierte zunächst mit Benzol 800 mg cis-16; dann wurden mit Äther 680 mg trans-16 erhalten. Das ölige trans-Aziridin kristallisierte nach Anreiben mit wenig Äthanol in farblosen Prismen; diese löste man nach Trocknen aus Petroläther (80-110°C) um.

b. Aus erythro-2-Anilino-1,2-diphenyläthanol (18):

In einem 250 ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Calciumchlorid-Rohr und Magnetrührer wurden zu 10.48 g (40.0 mmol) Triphenylphosphin in 100 ml wasserfreiem Acetonitril 6.40 g (40.0 mmol, ca. 2.18 ml) Brom in 40 ml Acetonitril zugeotropft. Nach Zugabe von 11.5 g

(40.0 mmol) 18 rührte man die heterogene Mischung 1 h unter Eis=kühlung und tropfte schließlich 8.08 g (80.0 mmol) trockenes Triäthylamin in 10 ml Acetonitril zu. Nach Aufbewahren über Nacht wurde von Triäthylammonium-bromid (7.9 g) abgesaugt, das Filtrat am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und der zähe, gelbbraune Rückstand mit 200 ml Äther - einem schlechten Lösungsmittel für Triphenylphosphinoxid - in mehreren Portionen extrahiert. Nach Abziehen des Äthers erhielt man aus ca. 10 ml Äthanol noch recht unreines Aziridin. War das Aziridin fast farblos, wurde es direkt aus Petroläther (80-110°C) unter Zusatz von etwas Al_2O_3 umkristallisiert. Bei stärkerer Verunreinigung mußte es in Benzol aufgenommen werden und nach Abziehen des Lösungsmittels wieder aus Äthanol - einem guten Lösungsmittel für Triphenylphosphinoxid - kristallisiert werden. So erhielt man 4.1 g (38%) trans-16 vom Schmp. 94-95°C.

1H -NMR ($CDCl_3$): τ = 6.46 (s, 2- und 3-H), 2.8-3.5 (m, 5 arom.H), 2.91 (s, 10 arom.H).

Die Tieftemperaturmessungen wurden in CS_2 als Lösungsmittel durchgeführt. Die Temperatur maß man mit einem Thermoelement im Probenröhrchen (Abb. 1). Die Bestimmung der $J_{2,3}$ -Kopplungen von cis- und trans-16 erfolgte aus gedehnten (250 Hz) 5-fach akkumulierten 60 MHz-Spektren (Abb. 44), die Registriergeschwindigkeit pro Durchgang betrug 200 sec (CAT).

(Az) 3.531 mg Substanz, 11.380 mg CO_2 , 2.000 mg H_2O ;

4.206 mg Substanz, 0.198 ccm N_2 bei 24°C und 722 Torr.

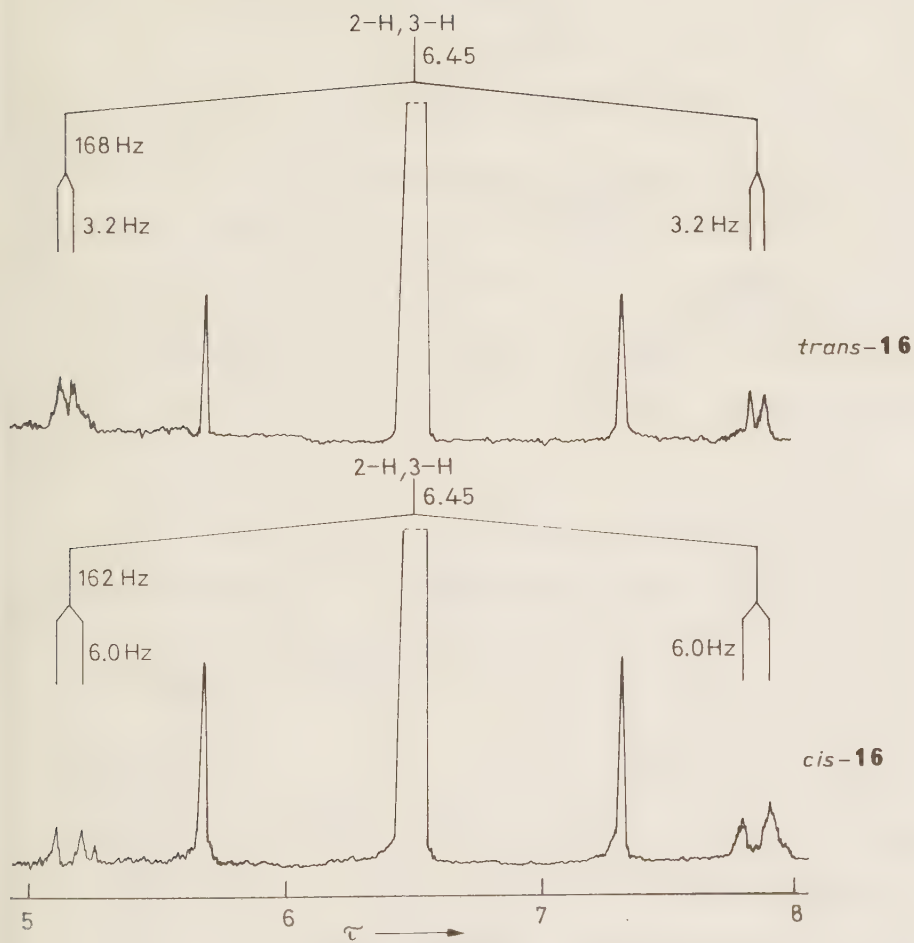


Abb. 44. ^1H -NMR-Spektrum (Ausschnitt) des *cis*- und *trans*-1,2,3-Triphenylaziridins, mit CAT bei 60 MHz in CDCl_3 aufgenommen

$C_{20}H_{17}N$ (271.3) Ber. C 88.52 H 6.32 N 5.16
 Gef. C 88.41 H 6.37 N 5.14
 Mol.-Masse: 282 (Benzol)

1-Anilino-1,2-diphenyl-2-methoxy-äthan (19)

Beim Versuch trans-16 aus heißen Alkoholen umzukristallisieren, trat Ringöffnung ein. Erhitzte man trans-16 in Methanol einige min zum Sieden, fiel 19 nach Erkalten quantitativ in farblosen Blättchen vom Schmp. 115-116.5°C aus.

IR (KBr): 3400 (NH); 1502, 1601 (st, C_6H_5 -Ringschwingungen);
1100 (C-O); 693, 689, 700, 745, 760 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging)
IR (CCl_4): 3420 (NH) cm^{-1} ; 2530 (ND) cm^{-1} nach Deuterierung mit D_2O .

1H -NMR ($CDCl_3$): τ = 6.73 (s, OCH_3), 5.8 (s, breit, NH), 5.41 (s, 1- und 2-H), 2.7-3.6 (m, 10 arom.H); das Signal bei τ 5.8 verschwand bei Zusatz von D_2O .

1H -NMR (C_6H_6): τ = 6.96 (s, OCH_3), 5.2-5.6 (2-, 3- und N-H); nach Deuterierung mit D_2O : τ = 6.97 (s, OCH_3), 5.51 und 5.35 (zwei d, AB-Spektrum von 1- und 2-H, $J_{1,2}$ = 4.5 Hz).

(R 94) 3.062 mg Substanz, 9.317 mg CO_2 , 1.860 mg H_2O ;
 7.364 mg Substanz, 0.331 ccm N_2 bei 28°C und 721 Torr.

$C_{21}H_{21}NO$ (303.4) Ber. C 83.13 H 6.98 N 4.62
 Gef. C 83.04 H 6.80 N 4.83
 Mol.-Masse: 306 (Benzol)

Versuche zur Quaternierung von 16 am Stickstoff

a. 100 mg (0.37 mmol) trans-16 und 52 mg (0.37 mmol) Bortri=fluorid-ätherat wurden 15 h bei Raumtemp. in 10 ml absol. Äther gerührt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile bei 11 Torr blieb ein NMR-spektroskopisch undefinierbarer Festkörper.

b. 300 mg (1.1 mmol) cis-16 wurden in 5 ml Acetonitril mit 1.00 g (7.0 mmol) Methyljodid 3 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde durch NMR nachgewiesen, daß keine Reaktion eingetreten war.

100 mg (0.37 mmol) trans-16 und 300 mg (2.1 mmol) Methyljodid ergaben nach 48 h in 5 ml Acetonitril bei Raumtemp. 176 mg dunkelbraunes Öl; das NMR-Spektrum ließ nur nicht zuzuordnende Signale erkennen, die auf ein Gemisch wiesen.

c. In eine Lösung aus 295.9 mg (1.09 mmol) trans-16 in 10 ml absol. Äther trieb man mit N₂ überschüss. Diboran über, das aus Natriumborhydrid und Bortrifluorid-ätherat in Diglyme (Lit. 133) erzeugt wurde. Nach 30 min Nachrühren zog man den Äther ab und erhielt 309 mg (100%) kristallinen Rückstand. Aus Petroläther kristallisierten 261 mg (84%) 1-Borano-1r,2t,3c-triphenyl-aziridin vom Schmp. 98-101°C.

IR (KBr): 2380, 2350 sh, 2255 (BH) cm⁻¹

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 5.46 und 5.28 (zwei d, AB-Spektrum der Ring-H,

$J_{2,3}$ = 6.5 Hz), 2.2-3.2 (15 arom.H), Abb. 2.

(tr.-TPA.BH₃) 3.933 mg Substanz, 12.028 mg CO₂, 2.480 mg H₂O;

3.853 mg Substanz, 11.820 mg CO₂, 2.570 mg H₂O

(Verbrennung unter Zusatz von V₂O₅).

4.560 mg Substanz, 0.200 ccm N₂ bei 25°C und 712 Torr.

C₂₀H₂₀NB (285.0)

Ber. C 84.27 H 7.01 N 4.91

Gef. C 83.46 H 7.06 N 4.70

C 83.72 H 7.46

Mol.-Masse: 246 (Aceton)

Führte man den Versuch mit cis-16 unter genau den gleichen Bedingungen durch, zeigte das NMR-Spektrum des Rückstands, daß reines Ausgangsmaterial vorlag; im IR-Spektrum keine BH-Absorptionen.

4. 1-Benzyl-cis- und -trans-2,3-diphenylaziridin (32)

Trans-32 wurde nach einer Vorschrift von MATSUMOTO aus dem erythro-1,2-Diphenyl-2-benzylamino-äthanol (68), das aus Desylbenzylamin durch Lithiumaluminiumhydrid dargestellt wurde, nach Umsetzung mit Triphenylphosphin-dibromid und Triäthylamin erhalten (Lit. 62). Aus dem gleichen Aminoalkohol gelangte MATSUMOTO nach Chlorierung mit Thionyl-chlorid und anschließender Reaktion mit Kaliumhydroxid zu cis-32. Es zeigte sich aber in eigenen Versuchen, daß hierbei weitgehend wieder der Aminoalkohol zurückgebildet wurde. Als geeignetere Base erwies sich Kalium-tert.-butylat nach folgender Verfahrensweise.

Zu 5.00 g (16.5 mmol) erythro-1,2-Diphenyl-2-benzylaminoäthanol in 85 ml absol. Toluol wurden 3.09 g (27.5 mmol) Thionylchlorid ge=

tropft. Anschließend erhitzte man 2 h auf 130°C. Lösungsmittel und überschüss. Thionylchlorid wurden, zuletzt bei 11 Torr, abdestilliert. Zum Rückstand gab man 70 ml tert.-Butylalkohol und 2.5 g (22 mmol) Kalium-tert.-butylat und kochte 1 h unter Rückfluß. Es wurde in 250 ml Wasser eingegossen und ausgeäthert, mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Rückstand wurde in Benzol aufgenommen und an Kieselgel (WOELM; Säulen-Ø 25 mm, Füllhöhe 25 cm) chromatographiert. Man erhielt 2.62 g (56%) cis-32 als Öl und aus dem Nachlauf 1.31 g unreines trans-32. Nach nochmaliger Chromatographie an Kieselgel war cis-32 rein genug für kinetische Messungen.

3-Benzyl-4r,5c-diphenyl-2-oxo-1,2,3-oxathiazolidin (45)

4.00 g (13.2 mmol) erythro-1,2-Diphenyl-2-benzylamino-äthanol, 2.47 g (20 mmol) Thionylchlorid und 3 ml Pyridin kochte man in 80 ml absol. Benzol 2 h unter Rückfluß. Es wurde vollständig eingengt, 3 g frisch geglühtes Kaliumcarbonat und 70 ml absol. Benzol zugegeben. Nach 5-stdg. Rühren bei Raumtemp., Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels kristallisierten aus Äthanol 1.53 g (33%) farblose Prismen von Schmp. 111-112.5°C.

IR (KBr): 1493 (st), 1602 (schw., C₆H₅-Schwingungen); 1149, 1164 (st, SO₂); 735, 700, 760 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging).

¹H-NMR (CDCl₃): Benzyl-CH₂ als AB Spektrum bei 5.99 und 5.81 mit J = 13.5 Mz;

τ = 5.04(d, J_{4,5} = 7 Hz, 4-H), 3.73 (d, 5-H), 2.7-3.3 (m, 10 arom.H), 2.65 (s, 5 arom.H).

(R 104.II) 4.007 mg Substanz, 10.620 mg CO₂, 1.960 mg H₂O;
4.508 mg Substanz, 0.161 ccm N₂ bei 23°C und 728 Torr;
8.871 mg Substanz, 5.07 ml 0.005 m Bariumperchlorat.

C₂₁H₁₉NO₂S (349.4) Ber. C 72.17 H 5.45 N 4.00 S 9.17
Gef. C 72.33 H 5.47 N 3.94 S 9.16
Mol.-Masse: 358 (Aceton)

MS (70 eV, 8 KV, 70°C): $\frac{m}{e}$ = 285 (0.7% M-SO₂), 243 (11%), 294 (7%),
91 (100%).

5. Reaktionen der 2,3-Diphenylaziridine (34)

Umsetzung mit Diboran

288.3 mg (1.47 mmol) cis-34 (Lit. 65) setzte man in 10 ml absol. Äther mit überschüss. Diboran bei Raumtemp. um; nach Abziehen des Lösungsmittels verblieben 304.4 mg (99%). Davon wurden aus Petrol=äther 270 mg (88%) in farblosen Kristallen vom Schmp. 146-147°C erhalten. Das NMR-Spektrum zeigt ein 60:40-Gemisch aus 1r-Borano-2c,3c-diphenylaziridin (36) und 1r-Borano-2t,3t-diphenylaziridin (37) an. Der scharfe Schmp. schließt nicht aus, daß sich 36 und 37 in Lösung rasch ins Gleichgewicht setzen.

IR (KBr): 2385, 2305, 2265 (BH), 3620 (NH) cm⁻¹

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.11 (s, 2- und 3-H von 37, 60% Anteil),
6.00 (s, 2- und 3-H von 36, 40% Anteil), 2.3-2.9 (10 arom. H).
Die zu erwartende Aufspaltung der 2- und 3-H durch 1-H wurde nicht beobachtet; vermutlich enthielt die Probe Feuchtigkeitsspuren.

(cis-DPA.BH₃) 3.720 mg Substanz, 10.844 mg CO₂, 2.530 mg H₂O;
2.918 mg Substanz, 0.178 ccm N₂ bei 25°C und 712 Torr.

$C_{14}H_{15}NB$ (209.1) Ber. C 80.41 H 7.71 N 6.70
 Gef. C 79.56 N 7.61 N 6.54
Mol.-Masse: 209 (Benzol)

Beim gleichartigen Versuch mit 200.3 mg (1.03 mmol) trans-34 (Lit. 65) blieben 210.9 mg (98%) zurück. 1r-Borano-2t,3c-diphenyl-aziridin (35) kristallisierte aus Petroläther zu 88% mit Schmp. 105-106.5°C.

IR (KBr): 2380 breit, 2270 (BH), 3240 (NH) cm^{-1} .

1H -NMR ($CDCl_3$): τ = 5.5-6.5 (m, 1-, 2- und 3-H), 2.2-2.5 (10 aromat. H).

Nach Zugabe von D_2O resultierte ein AB-Spektrum der Ringprotonen:

5.91 (d, $J_{2,3}$ = 6.5 Hz, 2-H), 5.69 (d, 3-H).

(tr.-DPA-BH₃) 3.677 mg Substanz, 10.590 mg CO₂, 2.500 mg H₂O;

3.063 mg Substanz, 0.180 ccm N₂ bei 25°C und 712 Torr.

$C_{14}H_{15}NB$ (209.1) Ber. C 80.41 H 7.71 N 6.70
 Gef. C 78.60 H 7.61 N 6.30
Mol.-Masse: 226 (Benzol)

Äthylentetracarbonsäure-tetramethylester

390 mg (2.0 mmol) cis-34 und 570 mg (2.2 mmol) Äthylentetracarbonsäure-tetramethylester, in 3 ml Toluol gelöst, wurden 25 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels und überschüss. Esters bei 170°C (Bad)/ 10^{-4} Torr fiel ein rötlich-brauner Rückstand an, der auf 4 PSC-Platten aufgetragen wurde. Nach Entwicklung und Elution mit Dichlormethan kristallisierten aus Methanol 190 mg (21%) 39 in farblosen Prismen von Schmp. 90-92°C.

In einem Parallelversuch erbrachte eine NMR-spektroskopische Ausbeutebestimmung im Rohprodukt mit Tetramethylcyclobutandion unter Heranziehung der 2-Estermethyl-Protonen 51% 1(2,3-cis-Diphenyl-aziridino)-äthan-1,1,2,2-tetracarbonsäure-tetramethylester (39).

IR (KBr): keine NH-Bande; 1770 sh, 1734 (C=O), 1250 (C-O); 697, 755 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 6.40 (s, 6H, $\beta,\beta\text{-CO}_2\text{CH}_3$), 6.32 (s, 2- und 3-H), 6.20 (s, $\alpha,\alpha\text{-CO}_2\text{CH}_3$), 5.62 (s, $\beta\text{-H}$), 2.90 (s, 10 arom.H). Abb. 14.

(Kr 5) 4.160 mg Substanz, 9.648 mg CO_2 , 2.020 mg H_2O ;

6.606 mg Substanz, 0.186 ccm N_2 bei 25°C und 728 Torr.

$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{NO}_8$ (455.5) Ber. C 63.29 H 5.52 N 3.08

Gef. C 63.30 H 5.43 N 3.08

Mol.-Masse: 460 (Aceton)

6. 1-Benzyl-2(4-methoxyphenyl)-3(4-nitrophenyl)-aziridine (47)

Nach einer leicht veränderten Vorschrift (Lit. 134) wurde trans-4-Methoxy-4'-nitrostilbenoxid dargestellt.

12.7 g (50.0 mmol) 4-Methoxy-4'-nitrostilben (Lit. 135) wurden in 60 ml Dioxan und 40 ml Wasser suspendiert. Hierzu gab man eine Lösung von 8.3 g (60 mmol) N-Bromacetamid in 20 ml tert.-Butylalkohol und 20 ml Wasser sowie eine Spatelspitze p-Toluol-sulfonsäure. Nach 20-stdg. Rühren bei Raumtemp. goß man auf Eis und saugte das ausgefallene Bromhydrin ab. Dieses wurde mit 3.5 g Kaliumhydroxid in 100 ml Methanol über Nacht gerührt. Das ausgefallene Oxiran wurde abgesaugt. Nach Umkristallisation aus Äthanol/Aktivkohle erhielt man 8.80 g (65%) (61%, Lit. 134) hellgelbe Nadeln vom Schmp. $134\text{--}136^\circ\text{C}$ ($138\text{--}139^\circ\text{C}$, Lit. 134).

1(4-Methoxyphenyl)-2(4-nitrophenyl)-2-benzylaminoäthanol (44)

6.00 g (22.2 mmol) trans-4-Methoxy-4'-nitrostilbenoxid, 11.0 ml (100 mmol) Benzylamin und 200 mg Benzylammonium-chlorid wurden in 80 ml Äthanol 15 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten goß man in 400 ml Wasser, saugte nach kurzer Zeit das ausgefallene Produkt ab und kristallisierte nach Trocknen aus Benzol um. Man erhielt 6.72 g (80%) farblose Blättchen vom Schmp. 176-177°C.

IR (KBr): 3300 (NH); 3410, 3150 breit (OH); 1344, 1509 (NO₂); 1255, 1185 (C-O); 697, 745 (C₆H₅-Wagging); 826, 857 cm⁻¹ (C₆H₄-Wagging).

IR (THF): 3380 (breit) 3130 sh, 2790-3040 cm⁻¹ (breiter Trog; die Banden sind vermutlich assoziiertem NH und OH zuzuordnen.

(SV 79) 3.180 mg Substanz, 8.112 mg CO₂, 1.650 mg H₂O;

3.244 mg Substanz, 0.212 ccm N₂ bei 23°C und 724 Torr.

C₂₂H₂₂N₂O₄ (378.4) Ber. C 69.82 H 5.86 N 7.40

Gef. C 69.62 H 5.81 N 7.18

MS (70 eV; 8 KV, 120°C): m/e = 377 (M⁺-1, 0.5%), 226 (72.5%), 91 (100%).

3-Benzyl-5r(4-methoxyphenyl)-4c(4-nitrophenyl)-2-oxo-1,2,3-oxathiazolidin (46)

6.00 g (15.8 mmol) 44, 3.8 g Thionylchlorid, 5 ml Pyridin und 120 ml absol. Benzol wurden 2 h unter Rückfluß gekocht. Es wurde in Wasser aufgenommen, die benzolische Schicht abgetrennt und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels

verblieben 6.72 g, die aus Äthanol 4.88 g (73%) fleischfarbene Kristalle vom Schmp. 128-130°C ergaben.

IR (KBr): 1346, 1510, 1522 (NO_2); 1347 st (SO_2); 1140, 1246 (C-O); 739, 785, 693, 701 (C_6H_5 -Wagging); 856, 800, 830 cm^{-1} (C_6H_4 -Wagging).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 6.33 (s, OCH_3); Benzyl- CH_2 als AB-Spektrum bei 5.85 und 5.99 mit J = 14 Hz; 4.80 (d, $J_{4,5}$ = 7 Hz, 4-H), 3.72 (d, 5-H), 2.7-3.4 (m, 4 arom.H), 2.67 (s, C_6H_5), 2.03 und 2.90 (zwei pseudo-d, 4 arom.H).

(SV 117) 3.696 mg Substanz, 8.452 mg CO_2 , 1.630 mg H_2O ;
2.661 mg Substanz, 0.161 ccm N_2 bei 24°C und 714 Torr;
8.021 mg Substanz, 3.76 ml 0.005 m Bariumperchlorat.

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ (424.5)	Ber.	C	62.24	H	4.74	N	6.60	S	7.55
	Gef.	C	62.41	H	4.94	N	6.53	S	7.51

Chlorierung mit Phosphorpentachlorid

1.00 g (2.6 mmol) 44, gelöst in 10 ml Chloroform, versetzte man langsam mit 900 mg (4.3 mmol) Phosphorpentachlorid. Nach 15-stdg. Rühren zog man das Lösungsmittel ab, digerierte den Rückstand mit Äther; die Ätherlösung wurde verworfen. Nach Zugabe von 1.0 g Kaliumcarbonat rührte man 5 h in 10 ml Methanol, versetzte mit Wasser, zog mit Äther aus und chromatographierte über eine Kieselgel-Säule. Mit Dichlormethan wurden 206 mg (30%) vom Schmp. 108-115.5°C eluiert. Nach Umkristallisation aus Äthanol erhielt man feine farblose Nadeln vom Schmp. 120-122°C (120.5-121°C, Lit. 136), die durch Analyse als 4-Methoxy-4'-nitro-benzophenon identifiziert wurden. Wenngleich keine Versuche zur Klärung des Reaktionsablaufs

unternommen wurden, darf man folgende Stufenfolge vermuten:

WAGNER-MEERWEIN-Umlagerung unter Wanderung des 4-Methoxyphenyls,
Retro-Aldolisierung des α,α -Diaryl- α -benzylamino-acetaldehyds,
Hydrolyse des 4-Methoxy-4'-nitrobenzophenon-benzylimins.

IR (KBr): 1642 (C=O); 1318, 1510 (NO₂); 1263 (C-O); 850 cm⁻¹
(aromat. C-H-Wagging).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.20 (s, OCH₃), 1.6 - 3.8 (m, 8 aromat.H).

(R 117) 5.259 mg Substanz, 12.530 mg CO₂, 2.050 mg H₂O;
2.874 mg Substanz, 0.157 ccm N₂ bei 24°C und 713 Torr.

C₁₄H₁₁NO₄ (257.2) Ber. C 65.36 H 4.31 N 5.45

Gef. C 65.02 H 4.36 N 5.89

1-Benzyl-2r(4-methoxyphenyl)-3t(4-nitrophenyl)-aziridin (trans-47)

2.07 g (7.9 mmol) Triphenylphosphin wurden in 20 ml absol.

Acetonitril suspendiert. Hierzu rührte man langsam unter N₂ 0.38

ml (7.5 mmol) Brom in 8 ml Acetonitril. Die klare Lösung kühlte

man mit Eis, gab langsam 3.0 g (7.9 mmol) 44 zu und ließ nach

30 min zur jetzt heterogenen Mischung unter weiterer Eiskühlung

1.60 g (15.8 mmol) Triäthylamin in 4 ml Acetonitril zutropfen.

Nach 12-stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde abgesaugt, das Filtrat

mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Man trocknete

mit Magnesiumsulfat und trennte über eine Säule mit neutralem

Al₂O₃ (WOELM; Säulen-Ø 20 mm, Füllhöhe 20 cm) und Äther als

Laufmittel. So erhielt man 1.28 g gelbes Öl; aus Cyclohexan

kamen 695 mg (26%) blaßgelbe Prismen vom Schmp. 94-96°C. Trans-

47 durfte nicht aus Alkoholen (Zersetzung) oder in der Wärme

(Isomerisierung) umkristallisiert werden.

Der kleine Bromunterschub obiger Vorschrift erwies sich als am besten geeignet, um reproduzierbar das trans-Aziridin zu erhalten.

IR (KBr): 1510, 1340 (NO_2); 1248 (C-O); 742, 698, 689 (C_6H_5 -Wagging); 841 cm^{-1} (C_6H_4 -Wagging).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): AB-Spektrum von 2-H und 3-H bei $\tau = 6.78$ und 6.66 mit $J_{2,3} = 3.3\text{ Hz}$; $6.44, 6.54$ (innere Linien eines AB-Systems, äußere überlagert, Benzyl- CH_2), 6.21 (s, OCH_3), 3.13 und 2.71 (pseudo-d eines AA'BB'-Spektrums mit $J = 8.5\text{ Hz}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), 2.83 (s, C_6H_5), 2.51 und 1.68 (pseudo-d eines AA'BB'-Spektrums mit $J = 8.5\text{ Hz}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$); Abb. 16.

UV (Dioxan): λ_{max} 276 nm ($\lg \epsilon$ 5.08).

(R 140) 3.657 mg Substanz, 9.802 mg CO_2 , 1.880 mg H_2O ;

3.583 mg Substanz, 0.257 ccm N_2 bei 23°C und 721 Torr.

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$ (360.4)

Ber. C 73.33 H 5.59 N 7.77

Gef. C 73.15 H 5.75 N 7.84

Mol.-Masse: 356 (Benzol)

1-Benzyl-2r(4-methoxyphenyl)-3c(4-nitrophenyl)-aziridin (cis-47)

Man verfuhr wie für trans-47 beschrieben, mit dem einzigen Unterschied, daß 7.9 mmol Triphenylphosphin mit 1.0 Äquivalent (7.9 mmol, 0.40 ml) Brom umgesetzt wurde. Elution der Al_2O_3 -Säule mit Äther ergab 930 mg und mit Methylenchlorid weitere 210 mg, zus.

40%. Aktivkohle in siedendem Äther entfärbte und erbrachte beim Eindampfen ein fast farbloses Öl, das sich als DC-rein erwies.

IR (CCl_4): 1340, 1517, 1509 (NO_2); 1242 cm^{-1} (C-O).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): AB-Spektrum von 2-H und 3-H bei $\tau = 6.92$ und 6.85 mit $J_{2,3} = 6.5\text{ Hz}$; $\tau = 6.33$ (s, OCH_3), 6.13 (s, Benzyl- CH_2), 3.34 und 2.95 (pseudo-d eines AA'BB'-Spektrums mit $J = 8.5\text{ Hz}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), 2.66 (s, C_6H_5), 2.66 und 2.05 (pseudo-d eines AA'BB'-spektrums mit $J = 8.5\text{ Hz}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$); Abb. 17.

UV (Dioxan): λ_{max} 228 nm ($\lg \epsilon$ 4.22), 279 (4.04).

(BnMAz) 4.897 mg Substanz, 13.149 mg CO_2 , 2.540 mg H_2O ;
3.179 mg Substanz, 0.223 ccm N_2 bei 23°C und 725 Torr.

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$ (360.4) Ber. C 73.33 H 5.59 N 7.77

Gef. C 73.28 H 5.80 N 7.71

Mol.-Masse: 342 (Benzol)

MS (70 eV, 8 kV, 130°C): $\underline{m/e} = 360$ (5.2%, M^+), 269 (100%).

7. 1-Phenyl-2,3-di(4-nitrophenyl)-aziridin (54)

2,2-Di-n-butyl-3-phenyl-4,5-di(4-nitrophenyl)-1,3-oxazolidin (53)

Die Darstellung erfolgte nach einer von HESSE, WITTE und GULDEN angegebenen Vorschrift (Lit. 81).

16.0 g (155 mmol, 16.4 ml) Phenylisocyanid und 46.8 g (310 mmol) p-Nitro-benzaldehyd wurden in 200 ml absol. Tetrahydrofuran gelöst und unter Rühren zu 28.2 g (155 mmol) Bortributyl (Lit. 137) bei Raumtemp. in 4 h zugetropft. Nach 1/2 h zog man das Lösungs-

mittel ab und kristallisierte aus Methanol 52.9 g (69%) (66%, Lit. 81) gelbe Prismen vom Schmp. 159-161°C (164°C, Lit. 81).

2-Anilino-1,2-di(4-nitrophenyl)-äthanol (54)

10.0 g (19.9 mmol) Oxazolidin wurden in 50 ml Dioxan mit 50 ml halbkonz. Salzsäure 1 h im 85°-Bad gerührt. Nach Abkühlen goß man auf Eis, machte mit starker Natronlauge alkalisch und zog mit ca. 300 ml Äther aus. Lösungsmittel und Dibutylketon wurden bis zur Trockene abgezogen. Man kristallisierte aus Äthanol/Aktivkohle um und erhielt 6.59 g (87%) gelbe Kristalle vom Schmp. 174-177°C.

IR (KBr): 3520 (OH), 3475 (NH); 1607 (Aromatenbande); 1341, 1510 (NO₂); 715, 768, 700 (C₆H₅-Wagging); 855 cm⁻¹ (C₆H₄-Wagging).

(RDNA) 3.762 mg Substanz, 8.718 mg CO₂, 1.500 mg H₂O;

3.706 mg Substanz, 0.836 ccm N₂ bei 25°C und 704 Torr.

C₂₀H₁₇N₃O₅ (379.4) Ber. C 63.32 H 4.52 N 11.08

Gef. C 63.24 H 4.46 N 11.05

1-Phenyl-cis-2,3-di(4-nitrophenyl)-aziridin (55)

Der Suspension von 6.30 g (24.0 mmol) Triphenylphosphin in 55 ml absol. Acetonitril tropfte man unter Rühren langsam 3.84 g (24.0 mmol) Brom in 20 ml Acetonitril zu. Unter Eiskühlung wurden nach 20 min 9.0 g (23.7 mmol) 54 und nach 1 h 4.85 g (47.9 mmol) Tri-äthylamin zugegeben; man rührte vor Licht geschützt 15 h. Nach Absaugen blieben 8.57 g (Schmp. 188-210°C) zurück; durch Aus=

ziehen des Festkörpers mit heißem Tetrahydrofuran erhielt man 3.85 g (45%) rohes 55, das unter weitgehendem Licht- und Luft= ausschluß aus Benzol umkristallisiert wurde: gelbe Blättchen vom Schmp. ca. 200°C. Brachte man eine Probe bei 195°C in den Schmelzpunktapparat, schmolz sie bei 213-214°C (vorher 198-203°C).

Am Licht verfärbte sich das Aziridin rasch zu einer dunkelgrünen, unlöslichen Substanz. Diese wurde bei 120°C in 5 h, bei Raumtemp. in ca. 4 Wochen im Dunkeln wieder gelb bis hellgrün. Dieser Cyclus ließ sich mehrmals wiederholen.

IR (KBr): 1494, 1597 (Aromatenschwingungen); 1342, 1350, 1511 (NO_2); 706, 765, 698 (C_6H_5 -Wagging); 855, 867 cm^{-1} (C_6H_4 -Wagging).
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\gamma = 6.13$ (s, 2- und 3-H), 2.5-3.0 (m, 5 arom.H), 2.48 und 1.78 (pseudo-d eines AA'BB'-Spektrums mit $J = 8.5$ Hz, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$).

UV (Dioxan): λ_{max} 295 nm (sh), 275 (lg ϵ 4.24), 267 (4.24), 232 (4.34).

(RDN) 3.478 mg Substanz, 8.486 mg CO_2 , 1.360 mg H_2O ;

2.117 mg Substanz, 0.225 ccm N_2 bei 27°C und 726 Torr.

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4$ (361.3) Ber. C 66.47 H 4.18 N 11.63

Gef. C 66.59 H 4.38 N 11.55

Mol.-Masse: 361 (massenspektrometrisch)

8. 2-Anilino-1,2-di(4-methoxyphenyl)-äthanol (69)

4,4'-Dimethoxydesyl-anilin

In 7.52 g (80.8 mmol) Anilin wurden 500 mg Jod gelöst. Nach Zu=

gabe von 20.0 g (73.5 mmol) Anisoin erhitzte man 1 h auf 130°C und goß die noch heiße Reaktionsmischung in 100 ml 96-proz.

Äthanol. Nach Umkristallisation aus Äthanol wurden 22.1 g (87%) gelbe Nadeln vom Schmp. 116-118°C (115°C, Lit. 138) erhalten.

IR (KBr): 3408 (scharf, NH); 1672 (C=O); 1597, 1506 (stark, Aromatenbanden); 1255, 1165, 1242 (C-O); 754, 689 (C₆H₅-Wagging); 830, 860 cm⁻¹ (C₆H₄-Wagging).

(JA 2.2) 3.721 mg Substanz, 10.337 mg CO₂, 2.030 mg H₂O;

4.394 mg Substanz, 0.166 ccm N₂ bei 24°C und 732 Torr.

C₂₂H₂₁NO₃ (347.4) Ber. C 76.06 H 6.09 N 4.03

Gef. C 75.81 H 6.10 N 4.18

Mol.-Masse: 357 (Aceton)

2-Anilino-1,2-di(4-methoxyphenyl)-äthanol (69)

Unter N₂ rührte man 1.80 g (47.5 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 50 ml wasserfreiem Äther 1 h und tropfte eine gesättigte Lösung von 13.0 g (47.4 mmol) Dimethoxydesylanilin in 250 ml Benzol langsam zu. Anschließend kochte man 1 h unter Rückfluß, zersetzte nach dem Abkühlen mit 20-proz. Natronlauge und saugte ab. Das Lösungsmittel wurde nach Waschen mit Wasser und Trocknen über Magnesiumsulfat abgezogen, wobei 13.0 g (99%) farbloses Öl zurückblieben.

IR (CCl₄): 3420 (NH), 3615 s, 3560 b (OH); 1510, 1603 (Aromatenbanden); 1246, 1040, 1171 cm⁻¹ (C-O).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.75 (breit, OH und NH), 6.24 und 6.27 (s, 2 OCH₃), AB-Spektrum bei 5.47 und 5.08 (J_{1,2} = 5 Hz, 1- und 2-H), 2.8-3.6 (m, 13 arom.H).

(JA 3.2) 3.579 mg Substanz, 9.920 mg CO₂, 2.160 mg H₂O;
7.360 mg Substanz, 0.238 ccm N₂ bei 23°C und 732 Torr.
C₂₂H₂₃NO₃ (349.4) Ber. C 75.62 H 6.63 N 4.01
Gef. C 75.62 H 6.75 N 3.59
Mol.-Masse: 367 (Aceton)

Cyclisierungsversuche:

a. Chlorierung mit Phosphorpentachlorid

Der Lösung von 18.0 g (51.5 mmol) 69 in 30 ml Chloroform wurden langsam unter Eiskühlung und Rühren 12.8 g (61.3 mmol) Phosphorpentachlorid zugegeben. Nach 4 h wurden 16.0 g (81%) Hydrochlorid 70 abgesaugt.

IR (KBr): 2450-2900 cm⁻¹ (breit, gegliedert, $\overset{+}{N}H_2$).

Eine weitere Charakterisierung erfolgte nicht. Der Schmp. war bei verschiedenen Ansätzen von 128-138°C unter Gasentwicklung schwankend.

b. Umsetzung des Hydrochlorids 70 mit Basen

Es wurden zahlreiche Versuche bei Raumtemp. oder unter Eiskühlung durchgeführt mit unter anderem folgenden Basen und Lösungsmittelpaaren: Kaliumhydroxid in Methanol; Kalium-tert.-butylat in tert.-Butylalkohol; Triäthylamin in Benzol; Kaliumcarbonat und Äther; basisches Al₂O₃ (WOELM) und Dichlormethan. Bei wasserlöslichen Solventien wurde nach Eingießen in Wasser mit Dichlormethan oder Äther ausgezogen. Aprotische Lösungsmittel trennte man, wenn möglich, durch Filtrieren von der Base; sonst wurde auch wässrig auf-

gearbeitet. Es wurden in wechselnden Verhältnissen, meist aus Äthanol, in unterschiedlicher Reinheit folgende Substanzen erhalten:

Vom 1-Phenyl-2,3-di(4-methoxyphenyl)-aziridin (71) wurde wahrscheinlich einmal eine kleine Probe kristallisiert. Die farblose Substanz schmolz bei 131-132°C und zersetzte sich bei Umkristallisation zu dem später beschriebenen Dimethoxy-benzophenon.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 6.44 (s, 2- und 3-H), 6.25 (s, OCH_3), 3.33-2.65 (m, 13 arom.H.).

Das stabile, gut isolierbare 4,4'-Dimethoxybenzophenon wurde durch Misch-Schmp. identifiziert; Schmp. 140-141°C.

Ferner wurde eine farblose Substanz vom Schmp. 116-118°C unbekannter Konstitution isoliert, die sich beim Umkristallisieren aus heißem Cyclohexan oder Äthanol unter Bildung des Dimethoxybenzophenons zersetzte. Es könnte sich um das Enamin, also um 1-Anilino-1,2-di(4-methoxyphenyl)-äthylen, handeln.

IR (KBr): 3385 (NH), 1643 s (C=C); 1498, 1595 (Aromatenschwingungen); 1236, 1172, 1025 (C-O), 825 (C_6H_4 -Wagging); 745, 683 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 6.6 (d, breit, 1 Proton), 6.22 und 6.15 (s, 2 OCH_3), 2.6-3.4 (m, 14-15 Protonen).

(JA 5.9) 3.455 mg Substanz, 10.020 mg CO_2 , 1.990 mg H_2O ;

6.787 mg Substanz, 0.259 ccm N_2 bei 26°C und 727 Torr.

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ (331.4)	Ber.	C	79.73	H	6.39	N	4.23
---	------	---	-------	---	------	---	------

	Gef.	C	79.15	H	6.45	N	4.16
--	------	---	-------	---	------	---	------

MS (70 eV, 8 KV, 85°C): $\underline{m/e}$ = 331 (4%), 242 (34%), 211 (10%), 135 (100%).

Eine weitere, im UV stark fluoreszierende Substanz mit Schmp.

223°C konnte ebenfalls nicht rein erhalten werden.

IR (KBr): 1170, 1030 (C-O), 825 cm^{-1} (C_6H_4 -Wagging).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 6.27 und 6.15 (s, 2 OCH_3), 4.23 (s, 1 Proton), 3.5-2.8 (m, 13 - 14 Protonen).

MS (70 eV, 8 KV, 65°C): $\underline{m/e}$ = 331 (M^+ , 1.5%), 256 (4%), 242 (100%), 211 (17%), 199 (5%).

9. erythro-2-Anilino-2(4-methoxyphenyl)-1(4-nitrophenyl)-äthanol (75) und erythro-2-Anilino-1(4-methoxyphenyl)-2(4-nitrophenyl)-äthanol (76)

5.00 g (18.4 mmol) 4-Methoxy-4'-nitro-trans-stilbenoxid, 8.5 ml (93 mmol) Anilin, 150 mg Anilinhydrochlorid und 65 ml absol.

Äthanol wurden 18 h unter kräftigem Rückfluß gekocht. Nach Erkalten goß man in 200 ml Wasser ein und zog mit Äther aus. Die org. Phase wurde mit 150 ml 10-proz. wäßr. Chloressigsäure, Natriumcarbonat und Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit Natriumsulfat und Abziehen des Äthers blieben 7.6 g braunes Öl mit einem Gehalt von 80-85% an einem 35:65 Gemisch (NMR-spektroskopisch; Standard Tetrachloräthan) von 75 und 76 zurück.

Nach zweimaliger Chromatographie an Kieselgel (WOELM; Säulen 2.5x30 cm) mit Dichlormethan wurde aus dem Öl mit Äthanol/Wasser der rot-orange Aminoalkohol 75 vom Schmp. 119-121.5°C gefällt.

IR (KBr): 3490 breit (OH), 3420 w (NH); 1505, 1336 (NO_2); 1240, 1173 (C-O); 856 (C_6H_4 -Wagging); 752, 692 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 6.23$ (s, OCH_3), 5.33 (d, $J_{1,2} = 6$ Hz, 2-H),
 4.80 (d, 1-H), $2.6-3.5$ (m, 11 arom.H), 1.90 (pseudo-d, 2 arom.H).

(RNMA) 3.620 mg Substanz, 9.179 mg CO_2 , 1.770 mg H_2O ;

3.827 mg Substanz, 0.287 ccm N_2 bei 28°C und 720 Torr.

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$ (364.4) Ber. C 69.21 H 5.53 N 7.69

Gef. C 69.20 H 5.47 N 8.06

Mol.-Masse: 354 (Aceton);

364 (massenspektrometrisch).

76 war nicht rein isolierbar, sondern wurde lediglich als ölige Fraktion aus der Mutterlauge angereichert.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 6.23$ (s, OCH_3), 5.60 (d, $J_{1,2} = 6$ Hz, 2-H),
 5.18 (d, 1-H), $2.6-3.5$ (m, 11 arom.H), 1.90 (pseudo-d, 2 arom.H).

Wurde das Rohgemisch von 75 und 76 in 100 ml wasserfreiem Benzol mit Chlorwasserstoff umgesetzt, isolierte man 5.48 g (73%) vom amorphen Gemisch der Hydrochloride vom Zers.-P. $118.5-127.5^\circ\text{C}$.

(R 110) 4.210 mg Substanz, 9.773 mg CO_2 , 2.170 mg H_2O ;

2.522 mg Substanz, 0.165 ccm N_2 bei 23°C und 713 Torr.

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_4 \text{ Cl}$ (400.8) Ber. C 62.91 H 5.18 N 6.98

Gef. C 63.35 H 5.77 N 7.07

Zahlreiche Versuche, diesen Aminoalkohol nach üblichen Methoden zu cyclisieren, mißlingen. Es wurden u.a. folgende Systeme verwandt: Thionylchlorid / Kalium-tert.-butylat, Thionylchlorid / Kaliumcarbonat, Phosphorpentachlorid / Kalium-hydroxid, Triphenylphosphindibromid / Triäthylamin. Es wurden nur undefinierte, amorphe, meist schwerlösliche Festkörper erhalten.

10. 1,2-Di(4-nitrophenyl)-benzylaminoäthanol

erythro-1,2-Di(4-nitrophenyl)-2-benzylamino-äthanol

5.00 g (17.5 mmol) 4,4'-Dinitro-trans-stilbenoxid (Lt. 139), 9.2 ml (84 mmol) Benzylamin, 200 mg Benzylammoniumchlorid und 50 ml Äthanol wurden 40 h gekocht. Nach Eingießen in Wasser, Absaugen und Umkristallisation aus Äthanol erhielt man 2.85 g (41%) vom Schmp. 148-152°C. Nochmaliges Umkristallisieren führte zu grünstichigen Prismen vom Schmp. 155-157°C.

IR (KBr): 3300 schwach (NH), 3400, 3160, breit und diffus (OH); 1340, 1512 (NO₂); 855, 830 (C₆H₄-Wagging); 715, 750, 700 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.47 und 6.28 mit J = 13 Hz (AB-Spektrum der Benzylprotonen), 5.78 (d, J_{1,2} = 7.5 Hz, 2-H), 4.96 (d, 1-H), 2.73 (s, C₆H₅), 2.68 und 1.95 (pseudo-dd mit Linienabständen von 9 Hz eines AA'BB'-Spektrums, 2 C₆H₄NO₂).

(SV 104.2) 4.792 mg Substanz, 11.242 mg CO₂, 2.130 mg H₂O;
2.642 mg Substanz, 0.243 ccm N₂ bei 24°C und 713 Torr.

C ₂₁ H ₁₉ N ₃ O ₅ (393.4)	Ber. C	64.11	H	4.87	N	10.68
	Gef. C	64.03	H	4.97	N	10.33

threo-1,2-Di(4-nitrophenyl)-2-benzylamino-äthanol

3.00 g (10.5 mmol) 4,4'-Dinitro-cis-stilbenoxid (Lit. 139), 5.5 ml (50 mmol) Benzylamin und 120 mg Benzylammoniumchlorid wurden in 40 ml Äthanol 40 h unter Rückfluß gekocht. Nach Versetzen mit 100 ml Wasser wurde ausgeäthert. Die org. Phase wurde mit 2 N CH₃CO₂H,

2N Na_2CO_3 und Wasser gewaschen. Nach Einengen und Kristallisation aus Äthanol erhielt man 0.88 g (21%) gelbe Prismen vom Schmp. 122-125°C.

IR (KBr): 3280 (NH); 3400 breit (OH); 1342, 1510 (NO_2); 858, 820 (C_6H_4 -Wagging); 700, 750, 740, 757 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging).

(BDNC-c) 4.705 mg Substanz, 11.187 mg CO_2 , 2.120 mg H_2O ;

3.429 mg Substanz, 0.323 ccm N_2 bei 24°C und 724 Torr.

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5$ (393.4) Ber. C 64.11 H 4.87 N 10.68

Gef. C 64.89 H 5.04 N 10.31

X. Cycloaddukte

A. Thermische Cycloadditionen mit 1,2,3-Triphenylaziridinen

1. Acetylendicarbonsäure-dimethylester

1,2r,5t-Triphenyl-3-pyrrolin-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (20)

a. ⁺ In 10 ml Toluol wurden 0.540 g (2.0 mmol) cis-16 und 0.290 g (2.0 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADME) 24 h unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. kristallisierten aus Äthanol 690 mg (83%) farblose Kristalle vom Schmp. 162-163°C. Der Mutterlauge-Rückstand enthielt weitere 70 mg (Gesamtausb. 92%) Addukt.

IR (KBr): 1744, 1722 (C=O); 1665 cm^{-1} (konjug. C=C); 1603, 1501 (Aromatenbanden); 1260, 1240, 1283 (C-O); 758, 700 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging).

¹H-NMR (CDCl_3): τ = 6.38 (s, 3- und 4- CO_2CH_3), 3.75 (s, 2- und 5-H),

+ Versuch von H. Hall durchgeführt

3.7-2.7 (m, 5 arom.H), 2.7 (s, 10 arom.H).

(JHH 17-B) 3.082 Substanz, 8.582 mg CO₂, 1.550 mg H₂O;

4.110 mg Substanz, 0.136 ccm N₂ bei 24°C und 722 Torr.

C₂₆H₂₃NO₄ (413.5) Ber. C 75.52 H 5.61 N 3.39

Gef. C 75.99 H 5.63 N 3.60

b. Versuch mit quantitativer NMR-Analyse:

157.8 mg (0.581 mmol) cis-16 und 203.1 mg (1.43 mmol) ADME wurden in einem kleinen Einschlußrohr unter N₂ eingeschmolzen. Nach 55 h bei 100°C nahm man die Reaktionsmischung vollständig in Dichlormethan auf, filtrierte und wog nach Abziehen des Lösungsmittels 24.1 mg (0.172 mmol) Tetramethylcyclobutandion (α 8.72) zu. In CDCl₃ wurde das Kernresonanzspektrum aufgenommen.

Maschinenintegral:	Phenylprotonen	mit 15 H	176.0 mm
	Estergruppen des Addukts <u>20</u>	mit 6 H	67.0 mm
	Tetramethylcyclobutandion	mit 12 H	42.0 mm

Substanzmenge, Integralhöhe und Zahl der vermessenen Protonen zweier Substanzen im NMR-Spektrum stehen nach Gl. (13) in Beziehung.

$$\text{mmol (X)} = \frac{h \text{ (X)} \cdot p \text{ (St)} \cdot \text{mmol (St)}}{h \text{ (St)} \cdot p \text{ (X)}} \quad (13)$$

mmol (X) = Menge der Analysensubstanz in mmol

h (X) = Integralhöhe der Analysensubstanz

p (X) = Zahl der vermessenen Protonen der Analysensubstanz

(St) Entsprechende Daten des Standards

$$\text{mmol } \underline{20} = \frac{67.0 \cdot 12 \cdot 0.172}{42.0 \cdot 6} = 0.550$$

Aus der Einwaage an cis-16 von 0.582 mmol errechnet sich eine Ausb. von 95%.

Setzte man in Gl. (13) die Integralhöhe der Phenylprotonen ein, erhielt man keine produkt-spezifische Angabe, sondern eine Kontrolle für Verluste bei der Handhabung der Probe. Dies erwies sich als vorteilhaft, wenn vor Standard-Zuwaage überschüss. Dipolarophil oder schwerflüchtige Lösungsmittel im Hochvak. entfernt werden mußten. Im vorliegenden Beispiel ergaben sich 99%.

Diese Methode wurde häufig verwendet; künftig wird nur mehr der Standard und das vermessene Signal angegeben.

1,2r,5c-Triphenyl-3-pyrrolin-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (21)

159.9 mg (0.589 mmol) trans-16 kochte man mit 193.5 mg (1.36 mmol) ADME in 5 ml absol. Toluol 24 h unter N₂ rückfließend. Nach Abziehen des Lösungsmittels und nicht umgesetzten Dipolarophils bis 100°C (Bad)/ 10⁻⁴ Torr wurde die Ausb. NMR-spektroskopisch (Standard Tetramethylcyclobutandion; Ringprotonen von 21) zu 99% bestimmt.

Im Einschlußrohr ergaben sich nach 55 h bei 100°C (Molverhältnis 1:1.8) 95% Ausb. (Analyse wie oben).

Die Charakterisierung des Addukts erfolgte nach Isolierung durch PSC aus einer Umsetzung von bei 150°C isomerisiertem cis-16 mit ADME in siedendem Toluol⁺. Blaßgelbe Nadeln aus Methanol vom Schmp. 165-166°C.

IR (KBr): 1732, 1719 (C=O); 1660 (C=C); 1499, 1595 (Aromaten=banden); 1285, 1260, 1240 (C-O); 755, 690, 703 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.36 (s, 3- und 4-CO₂CH₃), 4.17 (s, 2- und 5-H), 2.2-3.5 (m, 15 arom.H).

(JHH 19-E) 3.271 mg Substanz, 9.055 mg CO₂, 1.630 mg H₂O;
4.984 mg Substanz, 0.164 ccm N₂ bei 25°C und 716 Torr.
C₂₆H₂₃NO₄ (413.5) Ber. C 75.52 H 5.61 N 3.39
Gef. C 75.55 H 5.58 N 3.55
Mol.-Masse: 426 (Benzol)

1,2,5-Triphenyl-pyrrol-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (22)

a. 138.8 mg (0.511 mmol) cis-16 und 500 mg (3.5 mmol) ADME wurden am Steigrohr ohne Schutzgas 62 h auf 100°C erhitzt. Nach Abziehen des überschüss. Esters bei 130°C (Bad)/ 10⁻⁴ Torr bestimmte man mit Tetramethylcyclobutandion die Ausb. an Pyrrol (Esterprotonen) NMR-spektroskopisch zu 97%. Ein analoger Versuch mit trans-16 ergab 93% Ausbeute.

b. Isoliert wurde 22 erstmals aus einem Adduktgemisch mit 20 und 21 durch PSC. Aus Methanol kristallisierte es in farblosen, feinen Prismen vom Schmp. 198-199°C.

+ Dieser Versuch wurde von H. Hall ausgeführt.

IR (KBr): 1704, 1715 (C=O); 1496 m, 1598 schw (Benzolbanden); 1533 m (Pyrrolschwungung ?); 1222 st (C-O); 709, 774, 692 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 6.28 (s, 3- und 4- CO_2CH_3), 2.8-3.3 (m, 5 arom.H), 2.83 (s, 10 arom.H).

(R 7.3.3) 4.337 mg Substanz, 12.048 mg CO_2 , 1.980 mg H_2O ;
4.925 mg Substanz, 0.157 ccm N_2 bei 23°C und 726 Torr.

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$ (411.4)	Ber.	C	75.89	H	5.14	N	3.40
	Gef.	C	75.81	H	5.11	N	3.51
	Mol.-Masse:		421	(Aceton)			

c. 207 mg (0.50 mmol) 21 wurden mit 135 mg (0.55 mmol) Chloranil in 3 ml Xylol 5 h unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten gab man 7 ml Xylol zu und schüttelte mit kalter N NaOH und Wasser aus. Nach dem Trocknen der org. Phase mit Magnesiumsulfat zog man das Lösungsmittel ab und erhielt aus Methanol 190 mg (92%) vom Schmp. $198-199^\circ\text{C}$, Misch-Schmp. mit 22 $198-199^\circ\text{C}$.

2. Fumarsäureester

1,2t,5c-Triphenyl-pyrrolidin-3r,4t-dicarbonsäure-dimethylester (23a) und 1,2c,5t-Triphenyl-pyrrolidin-3r,4t-dicarbonsäure-dimethylester (24a)

1.355 g (4.99 mmol) cis-16 und 4.54 g (30.0 mmol) Dimethylfumarat wurden am Steigrohr 60 h auf 100°C erhitzt; während der Reaktion schied sich ein Festkörper ab. Nach Entfernen des überschüss. Dipolarophils bei 100°C (Bad) / 10^{-4} Torr verblieben 2.06 g, von

denen 0.134 g zur NMR-Untersuchung entnommen wurde. Die restliche Substanz wurde in 450 ml siedendem Methanol gelöst. Nach Abkühlen erhielt man 321 mg (16%) des schwerlöslichen 24a vom Schmp. 221-225°C. Aus der auf 25 ml eingeeengten Mutterlauge kristallisierten 872 mg (45%) 23a vom Schmp. 117-121°C. Nach nochmaligem Umlösen aus Methanol fiel 24a in farblosen Prismen vom Schmp. 231-232°C und 23a in farblosen Prismen vom Schmp. 120-121°C an. Die NMR-Analyse zeigte 77% Ausb. (Standard 2-Methylnaphthalin; Esterprotonen) und ein Adduktverhältnis 23a:24a von 73:27.

H.HALL (Lit. 140) hatte bereits einen Versuch in siedendem Toluol im 1:1-Verhältnis ausgeführt und 22% 24a sowie 67% 23a isoliert.

Charakterisierung des all-trans-Addukts 23a:

IR (KBr): 1722 und 1730 st, 1690 schw (C=O); 1500, 1595, 1570 (Benzolschwingungen); 1238, 1245, 1207 (C-O); 703, 757, 741 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ =6.48 (s, 3- und 4- CO_2CH_3), 6.39 (m, $J_{3,4} = 4.99$ Hz, $J_{2,4} = J_{3,5} = 0.10$ Hz, $J_{2,3} = J_{4,5} = 3.59$ Hz, 3- und 4-H), 4.21 (m, 2- und 5-H), 2.7-3.8 (m, 5 arom.H), 2.71 (s, 10 arom.H). τ - und J-Werte des $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spektrums der Ring-H wurden mit LAME (Lit. 59) berechnet; Abb. 3 und 6.

(JHH-31B) 3.841 mg Substanz, 10.603 mg CO_2 , 2.100 mg H_2O ;

4.253 mg Substanz, 0.136 ccm N_2 bei 25°C und 720 Torr.

$\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{NO}_4$ (415.5) Ber. C 75.16 H 6.06 N 3.38

Gef. C 75.34 H 6.12 N 3.47

Charakterisierung des cis,trans,cis-Addukts 24a:

IR (KBr): 1731, 1740 (C=O), 1499, 1595 (Benzolbanden); 1217, 1170, 1209, 1158 (C-O); 697, 750, 760 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 6.57 (s, 3- und 4- CO_2CH_3), 5.85 (m, $J_{3,4}$ = 12.52 Hz, $J_{2,4}$ = $J_{3,5}$ = -0.49 Hz, $J_{2,3}$ = $J_{4,5}$ = 8.45 Hz, 3- und 4-H), 4.45 (m, 2- und 5-H), 2.7-3.8 (m, 5 arom.H), 2.70 (s, 10 arom.H). τ - und J-Werte wurden mit LAME berechnet; Abb. 4 und 6.

(JHH-31A) 3.368 mg Substanz, 9.253 mg CO_2 , 1.830 mg H_2O ;
3.949 mg Substanz, 0.127 ccm N_2 bei 25°C und 720 Torr.

$\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{NO}_4$ (415.5) Ber. C 75.16 H 6.06 N 3.38

Gef. C 74.98 H 6.08 N 3.49

1,2c,5c-Triphenyl-pyrrolidin-3r,4t-dicarbonsäure-dimethylester (25a)

332.0 mg (1.22 mmol) trans-16 und 1.00 g (6.9 mmol) Fumarsäure=dimethylester wurden im Einschmelzrohr 50 h auf 100°C erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch wurde bei 100°C (Bad)/ 10^{-3} Torr der überschüss. Ester entfernt. In einer definierten Probe bestimmte man die Ausb. an 25a zu 60% (Standard Tetramethylcyclobutandion; Estersignal bei τ 6.70). Nach PSC mit Kieselgel/Dichlormethan wurden nach Kristallisation aus Methanol und Umlösen aus Cyclohexan/Petroläther 142 mg (28%) Kristalle vom Schmp. 131-132.5°C isoliert.

IR (KBr): 1735 (C=O); 1502, 1600 (Aromatenbanden); 1238, 1197, 1165 (C-O); 752, 697 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 6.70 (s, 3- CO_2CH_3), 6.30 (s, 4- CO_2CH_3), 6.23

(m, $J_{3,4} = 11.97$ Hz, $J_{4,5} = 10.66$ Hz, $J_{2,4} = -0.92$ Hz, 4-H),
6.00 (m, $J_{2,3} = 9.98$ Hz, $J_{3,5} = -0.99$ Hz, 3-H), 4.98 (m, 5-H),
4.82 (m, 2-H), 2.2-3.6 (m, 15 arom.H); die τ - und J-Werte
des ABXY-Spektrums wurden mit LAME berechnet; Abb. 5 und 7.

(R 37) 4.016 mg Substanz, 11.107 mg CO₂, 2.230 mg H₂O;
6.132 mg Substanz, 0.190 ccm N₂ bei 23°C und 719 Torr.

C ₂₆ H ₂₅ NO ₄ (415.5)	Ber.	C	75.16	H	6.06	N	3.38
	Gef.	C	75.48	H	6.21	N	3.38
	Mol.-Masse:	424 (Aceton)					

Wurde der Versuch mit 84.7 mg trans-16 in 2 ml Toluol (Molverhältnis 1:1.7) bei 120°C und 24 h durchgeführt, ergab die NMR-Analyse 77% 25a (Analyse wie oben).

1,2c,5c-Triphenyl-pyrrolidin-3r,4t-dicarbonsäure-diäthylester (25b)

25b wurde von HALL erstmals aus einem Isomeren-Gemisch von 16
nach Umsetzung mit Diäthylfumarat isoliert.

368 mg (1.36 mmol) trans-16 und 450 mg (2.61 mmol) Fumarsäuredi-
äthylester wurden in 3 ml Toluol 24 h zum gelinden Sieden erhitzt.
Lösungsmittel und überschüss. Ester destillierten bis 100°C (Bad)/
10⁻⁴ Torr ab. Aus Äthanol kamen farblose Nadeln vom Schmp. 105-
106°C (107-108°C, Lit. 140), 552 mg (92%).

IR (KBr): 1718, 1732 (C=O); 1500, 1597 (Benzolschwingungen); 1190,
1238 (C-O); 748, 698, 690, 762 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging).

(R 54) 3.716 mg Substanz, 10.322 mg CO₂, 2.160 mg H₂O;
4.205 mg Substanz, 0.132 ccm N₂ bei 26°C und 725 Torr.

$C_{28}H_{29}NO_4$ (443.5)	Ber.	C 75.82	H 6.59	N 3.16
	Gef.	C 75.81	H 6.50	N 3.41
Mol.-Masse: 454 (Benzol)				

Die NMR-Analyse (Standard 2-Methylnaphthalin; Estermethylgruppen) ergab unter denselben Bedingungen 96% 25b. Führt man den Versuch bei 100°C mit 1.5 Äquiv. Diäthylfumarat im Einschlußrohr durch, wurden 98% 25b nachgewiesen (Analyse wie oben).

3. Maleinsäure-dimethylester

1,2t,5c-Triphenyl-pyrrolidin-3r,4c-dicarbonsäure-dimethylester (26a)

1.355 g (5.0 mmol) cis-16 und 4.54 g (30.0 mmol) Maleinsäuredimethylester wurden 70 h auf 100°C erhitzt. Nach Entfernen des überschüss. Dipolarophils bei 100°C (Bad)/ 10^{-4} Torr blieb ein öliges Kristallbrei zurück, der aus 150 ml Methanol unter Kohle-Zusatz umkristallisiert wurde. Die erste Fraktion von 945 mg (46%) 26a schmolz nach Umkristallisation aus Methanol bei 188.5-191°C (189-190°C, Lit. 140). Neben 730 mg öligem Rückstand wurden aus der Mutterlauge 472 mg Substanzgemisch vom Schmp. 136-142°C gewonnen. Nach PSC an Kieselgel/Dichlormethan kristallisierten aus Methanol 70 mg (3%) 26a und 371 mg (18%) 29 vom Schmp. 148-150°C.

IR (KBr): 1745, 1721 (C=O); 1497, 1595 (Aromatenbanden); 1210, 1260 (C-O); 698, 750 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging).

1H -NMR ($CDCl_3$): τ = 6.82 (s, 3-CO₂CH₃), 6.58 (m, $J_{4,5}$ = 7.28 Hz, $J_{3,4}$ = 7.35 Hz, $J_{2,4}$ = -0.14 Hz, 4-H), 6.40 (s, 4-CO₂CH₃), 6.11

(m, $J_{2,3} = 7.42$ Hz, $J_{3,5} = -0.13$ Hz, 3-H), 4.35 (pseudo-d, 5-H), 4.08 (pseudo-d, 2-H), 3.0-3.8 (m, 5 arom.H), 2.80 (mc, 10 arom.H). Die γ - und J-Werte des ABXY-Spektrums wurden mit LAME berechnet; Abb. 9.

(R 18) 4.286 mg Substanz, 11.770 mg CO_2 , 2.290 mg H_2O ;
5.572 mg Substanz, 0.175 ccm N_2 bei 27°C und 724 Torr.

$\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{NO}_4$ (415.5)	Ber.	C	75.16	H	6.06	N	3.38
	Gef.	C	74.95	H	5.98	N	3.40
	Mol.-Masse:	415 (Benzol)					

NMR-Spektroskopisch wurde 26a zu 73% nach Reaktion mit 1.2 Äquiv. Dipolarophil im Einschlußrohr bei 100°C nach 24 h unter Luftaus-schluß (Standard Tetramethylcyclobutandion; Estersignale) nachge-wiesen; 27 fand man dabei nicht.

Der Diäthylester 26b konnte unter obigen Bedingungen (Überschuß Maleinsäure-diäthylester, ohne Solvens) nicht erhalten werden. Das Aziridin war nach 20 h bei 100°C verschwunden, ohne daß definierte Addukte nachgewiesen wurden.

1,2,5t-Triphenyl-2-pyrrolin-3,4r-dicarbonsäure-dimethylester (27)

a. Die bei obiger Reaktion unter Luftzutritt entstehende Verbindung wurde charakterisiert.

IR (KBr): 1739 (C=O, nicht konjugiert), 1690 (C=O, konjugiert); 1569, 1608 (C=C, konjugiert); 1210, 1184, 1164, 1229 (C-O); 755, 697 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 6.48 (s, 3- CO_2CH_3), 6.23 (s, 4- CO_2CH_3), 6.04 (d, $J_{4,5}$ = 4.5 Hz, 4-H), 4.88 (d, 5-H), 2.3-3.4 (m, 15 aromat.H), Abb. 8.

(R 18.II.2) 3.601 mg Substanz, 9.950 mg CO_2 , 1.830 mg H_2O ;

4.108 mg Substanz, 0.124 ccm N_2 bei 25°C und 725 Torr.

$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ (413.5)

Ber. C 75.53 H 5.61 N 3.39

Gef. C 75.41 H 5.69 N 3.37

Mol.-Masse: 422 (Benzol)

b. Durch Oxidation von 26a mit Chloranil:

207 mg (0.50 mmol) 26a wurden mit 135 mg (0.55 mmol) Chloranil in 3 ml Xylol 5 h auf 140°C erhitzt. Nach Erkalten und Verdünnen mit 7 ml Xylol schüttelte man mit kalter N NaOH und Wasser aus und erhielt aus der org. Phase 135 mg (65%) vom Schmp. $143-146^\circ\text{C}$, Misch.-Schmp. mit 27 $143-146.5^\circ\text{C}$.

c. Wurden 150 mg (0.36 mmol) 26a mit 1.50 g (10.4 mmol) Malein=säuredimethyl-ester 48 h bei 100°C ohne Luftabschluß umgesetzt, wurde NMR-spektroskopisch nur noch 27 nachgewiesen.

1,2t,5t-Triphenyl-pyrrolidin-3r,4c-dicarbonssäure-dimethylester (28a)

271 mg (1.00 mmol) trans-16, 175 mg (1.21 mmol) Dimethylmaleinat und 4 ml Toluol wurden 24 h auf 111°C gehalten. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 100°C (Bad)/ 10^{-4} Torr kristallisierte man aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle um. Man erhielt 310 mg (75%) farblose Prismen vom Schmp. $144-146^\circ\text{C}$.

IR (KBr): 1733 (C=O); 1498, 1597 (Aromatenbanden); 1207, 1192, 1165 (C-O); 761, 752, 690, 703 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 6.52 (m, $J_{3,4}$ = 7.40 Hz, $J_{2,3}$ = $J_{4,5}$ = 5.37 Hz, $J_{2,4}$ = $J_{3,5}$ = -0.52 Hz, 3- und 4-H), 6.33 (s, 3- und 4- CO_2CH_3), 4.78 (m, 2- und 5-H), 2.2-3.7 (m, 15 arom.H). Die τ - und J-Werte des AA'XX'-Spektrums der Ringprotonen wurden mit LAME berechnet; Abb. 10.

(R 61) 3.401 mg Substanz, 9.361 mg CO_2 , 1.860 mg H_2O ;

6.231 mg Substanz, 0.185 ccm N_2 bei 26°C und 722 Torr.

$\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{NO}_4$ (415.5) Ber. C 75.16 H 6.06 N 3.38

Gef. C 75.12 H 6.12 N 3.22

Mol.-Masse: 433 (Benzol)

Bei einem Versuch mit 2 Äquiv. Maleinester im Einschlußrohr bestimmte man 87% 28a nach 15 h Reaktion bei 100°C (Tetramethylcyclobutan=dion; Ringprotonen); mit 1.8 Äquiv. Diäthylmaleinat waren nach 17 h 87% 28b (2-Methyl-naphthalin; Ringprotonen) entstanden. 28b wurde aber nicht isoliert und weiter charakterisiert.

4. Äthylentetracarbonsäure-tetraäthylester

1,2r,5t-Triphenyl-pyrrolidin-3,3,4,4-tetracarbonsäure-tetraäthyl=ester (30)

810 mg (2.99 mmol) cis-16 wurden mit 4.7 g (15 mmol) Dipolarophil 60 h auf 100°C erhitzt. Nach Entfernen des überschüss. Esters bei 170°C (Bad) / 10^{-3} Torr blieben 1.699 g (97%) farblose Substanz vom Schmp. $186-187^\circ\text{C}$ zurück. In einer definierten Probe bestimmte man mit 2-Methylnaphthalin als Standard den Gehalt (Methylsignale der

Äthylestergruppen) an 30 zu 103%. Aus der Restmenge kristallisierten aus Äthanol nach Reinigung mit Aktivkohle große, farblose Prismen vom Schmp. 188-189°C.

IR (KBr): 1721, 1735, 1746 (C=O); 1498, 1598 (Aromatenschwingungen); 1267, 1278, 1210 (C-O); 702, 748, 694, 756 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 9.23 (t, J = 7.5 Hz, 3 $\underline{\text{c}}$ - und 4 $\underline{\text{t}}$ - $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 8.75 (t, J = 7.5 Hz, 3 $\underline{\text{t}}$ - und 4 $\underline{\text{c}}$ - $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 6.57 und 6.33 (m, J = 10.5 Hz, 3 $\underline{\text{c}}$ - und 4 $\underline{\text{t}}$ - $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 5.73 (q, 3 $\underline{\text{t}}$ - und 4 $\underline{\text{c}}$ - $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.40 (s, 2- und 5-H), 2.6-3.8 (15 arom.H); Abb. 11.

(R 38) 3.160 mg Substanz, 8.042 mg CO_2 , 1.770 mg H_2O ;
6.064 mg Substanz, 0.132 ccm N_2 bei 25°C und 727 Torr.

$\text{C}_{34}\text{H}_{37}\text{NO}_8$ (587.6)	Ber.	C	69.49	H	6.35	N	2.38
	Gef.	C	69.45	H	6.27	N	2.38

1,2r,5c-Triphenyl-pyrrolidin-3,3,4,4-tetracarbonsäure-tetraäthylester (31)

542 mg (2.00 mmol) trans-16 reagierten 60 h bei 100°C mit 3.2 g (10 mmol) Äthylentetracarbonsäure-tetraäthylester. Die nach Entfernen des Esters bei 170°C (Bad)/ 10^{-3} Torr erhaltene Substanz wurde aus Äthanol unter Kohle-Zusatz umkristallisiert: 952 mg (81%) farblose Prismen vom Schmp. 115-116°C.

In einem Parallelversuch wurde die Ausb. NMR-spektroskopisch (2-Methylnaphthalin als Standard; Methylsignale der Äthylestergruppen) zu 100% bestimmt.

IR (KBr): 1735, 1758, 1710 (C=O); 1500, 1598 (Aromatenbanden);

1257, 1220 (C=O, stark gegliedert); 698, 753, 692, 716 cm^{-1}
(C_6H_5 -Wagging).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 9.11$ (t, $J = 7.5$ Hz, $3\underline{\text{c-}}$ und $4\underline{\text{c-}}\text{CO}_2\text{CH}_2\underline{\text{CH}_3}$),
8.48 (t, $J = 7.5$ Hz, $3\underline{\text{t-}}$ und $4\underline{\text{t-}}\text{CO}_2\text{CH}_2\underline{\text{CH}_3}$), 6.32 und 6.14 (m,
 $J = 11$ Hz, $3\underline{\text{c-}}$ und $4\underline{\text{c-}}\text{CO}_2\text{CH}_2\underline{\text{CH}_3}$), 5.70 (m, $3\underline{\text{t-}}$ und $4\underline{\text{t-}}\text{CO}_2\text{CH}_2\underline{\text{CH}_3}$),
4.35 (s, 2- und 5-H), 1.9-3.6 (15 arom.H); Abb.12.

(R 39) 3.627 mg Substanz, 9.235 mg CO_2 , 2.040 mg H_2O ;

6.137 mg Substanz, 0.143 ccm N_2 bei 29°C und 718 Torr.

$\text{C}_{34}\text{H}_{37}\text{NO}_8$ (587.6) Ber. C 69.49 H 6.35 N 2.38

Gef. C 69.49 H 6.29 N 2.48

Aus 30 oder 31 mit überschüss. Diboran in Äther wurden die Pyrrolidin quantitativ zurückerhalten, wie NMR-Spektren zeigten.

5. Erfolglose Additionsversuche

Setzte man cis-16 in Toluol mit 1.5 Äquiv. Tetrolsäuremethylester 20 h bei 100°C um, wurde nur cis-16 isoliert und identifiziert.

Führte man die Reaktion 40 h bei 111°C durch, wurden Polymere erhalten.

Ersetzte man den Tetrolsäureester durch Phenylpropiolsäure-methylester isolierte man nach 20 h bei 111°C 50% nicht umgesetztes cis-16. Weitere Substanzen konnten nicht identifiziert werden.

540 mg (2.0 mmol) cis-16 wurden mit 1.30 g (10 mmol) Naphthalin 72 h auf 100°C erhitzt. Das überschüss. Naphthalin wurde i. Hochvak.

entfernt. Ein NMR-Spektrum gab keinen Hinweis auf eine Adduktbildung.

B. trans-1-Benzyl-2,3-diphenylaziridin (32)

1-Benzyl-2r,5c-diphenyl-pyrrolidin-3,3,4,4-tetracarbonsäure-
tetramethylester (33)

In 5 ml absol. Toluol wurden 285 mg (1.0 mmol) trans-32 und 390 mg (1.5 mmol) Äthylentetracarbonsäure-tetramethylester 24 h unter Rückfluß gekocht. Toluol und nicht umgesetzten Ester entfernte man durch Destillation, zuletzt bei 10^{-3} Torr und 110°C (Bad). Aus Cyclohexan kristallisierten 540 mg (98%) farbloses schwach (NMR) verunreinigtes 33 (Schmp. $115-123^{\circ}\text{C}$). Aus Cyclohexan unter Zusatz von Al_2O_3 umkristallisiert, wurden 280 mg (51%) farblose, feine Prismen vom Schmp. $132-135^{\circ}\text{C}$ erhalten.

IR (KBr): 1638, 1620, 1645 sh, 1660 (C=O); 1492 st, 1600 schw (Aromatenbanden); 1273, 1287, 1219, 1206, 1250 (C-O); 700, 759 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 6.71 (s, 3 $\underline{\text{c}}$ - und 4 $\underline{\text{c}}$ - CO_2CH_3), 6.50 (s, 2 $\underline{\text{t}}$ - und 4 $\underline{\text{t}}$ - CO_2CH_3), 6.15 (s, Benzyl- CH_2), 5.27 (s, 2- und 5-H), 3.13 (mc, 2 arom.H), 2.70 (mc, 9 arom.H), 2.18 (mc, 4 arom.H);

Abb. 13.

(R 128) 3.983 mg Substanz, 9.980 mg CO_2 , 2.000 mg H_2O ;

5.816 mg Substanz, 0.147 ccm N_2 bei 25°C und 724 Torr.

$\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_8$ (545.8) Ber. C 68.24 H 5.73 N 2.57

Gef. C 68.38 H 5.62 N 2.76

Mol.-Masse: 511 (Benzol)

C. 2,3-Diphenylaziridine (34)

Acetylendicarbonsäure-dimethylester

1-(cis-1,2-Bis-carbomethoxy-vinyl)-2r,5t-diphenyl-3-pyrrolin-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (40)

390 mg (2.00 mmol) cis-34 und 570 mg (4.0 mmol) ADME in 3 ml Toluol wurden 25 h unter Rückfluß gekocht. Abdestillieren bei 140-150°C (Bad)/ 10^{-3} Torr hinterließ ein dunkelbraunes Öl. Umkristallisation aus Methanol ergab 295 mg (31%) farblose Kristalle vom Schmp. 214-215°C.

IR (KBr): keine NH-Bande; 1724, 1689, 1747 (C=O); 1668 schw (C=C-CO); 1589, 1579 st (C=C, Enamin); 1257, 1163, 1221 (C-O); 810, 820 (Vinyl-Wagging); 692, 698, 756, 744 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 6.73 (s, $\beta\text{-CO}_2\text{CH}_3$), 6.56 (s, $\alpha\text{-CO}_2\text{CH}_3$), 6.40 (s, 3- und 4- CO_2CH_3), 5.45 (s, $\beta\text{-H}$), 3.93 (s, 2- und 5-H), 2.68 (s, 10 arom.H); Abb. 15.

(Kr 4 I) 4.118 mg Substanz, 9.831 mg CO_2 , 1.920 mg H_2O ;

5.901 mg Substanz, 0.157 ccm N_2 bei 27°C und 714 Torr.

$\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{NO}_8$ (479.5) Ber. C 65.13 H 5.26 N 2.92

Gef. C 65.15 H 5.22 N 2.84

Mol.-Masse: 478 (Aceton)

Fumarsäure-dimethylester

585 mg (3.00 mmol) cis-34 und 865 mg (6.0 mmol) Fumarsäuredimethylester wurden in 4 ml Toluol 25 h bei 125°C gekocht. Abziehen des

Lösungsmittels und überschüss. Dipolarophils bei 120°C (Bad) und 10^{-3} Torr ergab einen farblosen Rückstand. Das NMR-Spektrum in CDCl_3 zeigte 41a und 42a im Verhältnis 28:72. In einem Parallelversuch wurden NMR-spektroskopisch (Tetramethylcyclobutandion; Estersignale) 34% 41a und 42a nachgewiesen. Durch Umkristallisieren aus Methanol wurde

2c,5t-Diphenyl-pyrrolidin-3r,4t-dicarbonsäure-dimethylester (42a) rein isoliert; 195 mg (19%) farblose Nadeln schmolzen bei 131-132°C.

IR (KBr): 3355 scharf (NH), 1723, 1730 ($\text{C}=\text{O}$); 1490 m, 1600 schw (Aromatenbanden); 1205, 1175, 1318, 1160 ($\text{C}-\text{O}$); 696, 748, 755, 732 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging).

^1H -NMR (CDCl_3): τ = 7.52 (s, breit, 1-H), 6.71 (s, 3- und 4- CO_2CH_3), 5.99 (m, $J_{2,3} = J_{4,5} = 8.95$ Hz, $J_{3,4} = 8.76$ Hz, $J_{2,4} = J_{3,5} = -0.34$ Hz, 3- und 4-H), 4.82 (m, 2- und 5-H), 2.68 (s, 10 arom.H).

τ - und J-Werte des AA'XX'-Teiles wurden mit LAME berechnet.

(Kr 8 II) 3.489 mg Substanz, 9.030 mg CO_2 , 2.960 mg H_2O ;

5.434 mg Substanz, 0.218 ccm N_2 bei 27°C und 725 Torr.

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ (339.4) Ber. C 70.78 H 6.24 N 4.13

Gef. C 70.63 H 6.29 N 4.35

Mol.-Masse: 340 (Aceton)

Das Auftreten des 2t,5c-Diphenyl-pyrrolidin-3r,4t-dicarbonsäure-dimethylesters (41a) wurde durch Vergleich des Rohprodukt-NMR-Spektrums mit dem von reinem 42a erschlossen.

^1H -NMR (CDCl_3): τ = 7.52 (s(breit), 1-H), 6.40 (m, 3- und 4-H), 6.32 (s, 3- und 4- CO_2CH_3), 5.23 (m, 2- und 5-H), 2.68 (s, 10 arom.H).

Ließ man cis-34 4 h bei 150°C im Einschlußrohr mit 5 Äquiv. Fumarsäure-dimethylester reagieren, bestimmte man NMR-spektroskopisch (Tetramethylcylobutandion als Standard; Estersignale) nach Entfernen des nicht umgesetzten Dipolarophils 67% Ausb. an 41a und 42a im Verhältnis 37:63.

Fumarsäure-diäthylester

In 5 ml Xylol wurden 292 mg (1.5 mmol) cis-34 mit 1.30 g (7.6 mmol) Fumarsäure-diäthylester unter N₂ 20 h bei 140°C umgesetzt. Man entfernte das Lösungsmittel und den überschüss. Ester, zuletzt unter 10⁻³ Torr bei 100°C (Bad). Das so erhaltene Öl wurde durch zweimalige PSC (3 Platten, mit Dichlormethan entwickelt) gereinigt, ohne daß eine Trennung erzielt wurde. Das mit Dichlormethan eluierte Öl konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Ein NMR-Spektrum zeigte, daß ein Gemisch von 41b und 42b vorlag. Mit 62% Anteil war 2t,5c-Diphenyl-3r,4t-dicarbonsäure-diäthylester (42b) mit folgenden NMR-Daten entstanden:

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.90 (t, J = 7.5 Hz, 3- und 4-CO₂CH₂CH₃), 7.75 (s, 1-H). Die 2-zählige Symmetrieachse von 42b tut der Diastereotopie der Methylenprotonen der 3- und 4-CO₂CH₂CH₃ nicht Abbruch; diese treten als AB-Spektrum bei τ 6.35 und 6.44 mit J_{AB} = 10.5 Hz auf. Jedes Signal wird durch CH₃ zum q mit J = 7.5 Hz aufgespalten; 14 der 16 erwarteten Linien sind sichtbar. Weitere Signale 4.87 (m, 2- und 5-H), 2.7 (mc, 10 arom.H).

Der 2c,5t-Diphenyl-pyrrolidin-3r,4t-dicarbonsäure-diäthylester (41b)

dagegen wurde mit 38% rel. Ausb. gebildet. Der NMR-Analyse im Gemisch lagen die 2- und 5-H-Banden zugrunde.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 9.15$ (t, $J = 7.5$ Hz, 3- und 4- $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.75 (s, 1-H), 5.91 (q, 3- und 4- $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 5.25 (m, 2- und 5-H), 2.70 (mc, 10 aromat.H).

Beim Versuch, das ölige Gemisch nach Aufnehmen in Dichlormethan durch Ausschütteln mit 2N HCl zu reinigen, kristallisierten nach Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels aus der org. Phase aus Äthanol 25 mg verfilzte, farblose Nadeln vom Schmp. 220-223°C und 20 mg farblose Blättchen vom Schmp. 216-218°C. Analyse, Massenspektrum und IR der ersten Fraktion klärten, daß das Hydrochlorid von 41b oder 42b bzw. auch des Gemisches der beiden Isomeren isoliert wurde.

(R 77.I) 3.676 mg Substanz, 8.858 mg CO_2 , 2.090 mg H_2O ;

4.635 mg Substanz, 0.145 ccm N_2 bei 24°C und 719 Torr.

$[\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{NO}_4]\text{Cl}$ (403.9) Ber. C 65.43 H 6.49 N 3.47

Gef. C 65.76 H 6.36 N 3.40

MS (70 eV, 8 KV, 75°C): $\underline{m}/\underline{e} = 367$ (2.5%, M^+-HCl), 322 (15%, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 191 (100%), 119 (23%).

IR (KBr): 1728, 1710 ($\text{C}=\text{O}$), 2490, 2510, 2700 (NH^+) cm^{-1} .

2c,5c-Diphenyl-3r,4t-dicarbonsäure-diäthylester (43b)

292 mg (1.5 mmol) trans-34 und 1.30 g (7.6 mmol) Fumarsäurediäthylester in 5 ml Xylol gaben nach 20 h bei 140°C und Entfernen des Lösungsmittels und Überschusses an Ester ein farbloses Öl, das auch

nach zweimaliger PSC (3 Platten, Dichlormethan) nicht kristallisierte.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 9.28$ (t, $J = 7.5$ Hz, $3\text{-CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 8.90 (t, $J = 7.5$ Hz, $4\text{-CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.2 (s (breit), 1-H). Die diastereotopen Methylenprotonen der $3\text{-CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ bilden ein AB-Spektrum bei τ 6.36 und 6.49 mit $J_{\text{AB}} = 10.5$ Hz, von dem jedes Signal durch CH_3 zum q mit $J = 7.5$ Hz aufgespalten ist; 12 von den 16 erwarteten Linien sind sichtbar. Die CH_2 -Protonen der $4\text{-CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, obwohl ebenfalls diastereotop, treten nur als q bei τ 5.92 in Erscheinung. Weitere Signale: 5.49 (pseudo-d, 5-H), 5.35 (pseudo-d, 2-H), 2.3-2.9 (m, 10 arom.H).

Nach Behandeln des Öls in Dichlormethan mit 2N HCl erhielt man 35 mg fasrige, farblose Kristalle vom Schmp. $183\text{-}185^\circ\text{C}$, die wiederum als Hydrochlorid identifiziert wurden.

IR (KBr): 1728 (C=O), 2490, 2530, 2690 (NH^+) cm^{-1} .

(R 78) 3.774 mg Substanz, 9.101 mg CO_2 , 2.200 mg H_2O ;

5.544 mg Substanz, 0.171 ccm N_2 bei 24°C und 719 Torr.

$[\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{NO}_4]\text{Cl}$ (403.9) Ber. C 65.43 H 6.49 N 3.47

Gef. C 65.81 H 6.52 N 3.35

MS (70 eV, 8 KV, 70°C): $\underline{m/e} = 367$ (1.8%, $\text{M}^+ - \text{HCl}$), 322 (14%, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 195 (85%), 191 (100%), 119 (20%).

Im Anschluß an kinetische Versuche bei 100°C in 1,2-Dichlorbenzol arbeitete man auf und bestimmte die Ausbeute an 43b bzw. 41b und 42b NMR-spektroskopisch (2-Methylnaphthalin; 2- und 5-H und Ester-methylprotonen) zu 99 bzw. 98%.

Weitere Dipolarophile

294 mg (1.51 mmol) cis-34 wurden mit 336 mg (1.86 mmol) 1,1-Diphenyläthylen 24 h in siedendem Xylol umgesetzt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile bis 100°C (Bad)/ 10^{-3} Torr zeigte ein NMR-Spektrum neben undefinierten Verunreinigungen die Signale des N-Benzyliden-benzylamins; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 5.37 (s, CH_2), 2.77 (mc, 8 arom.H), 2.27 (m, 2 arom.H), 1.89 (s, CH). Durch PSC (Laufmittel Benzol) erhielt man dieses Imin rein, in NMR und IR mit aus Benzaldehyd und Benzylamin synthetisierter Substanz (Lit. 141) identisch.

Zum gleichen Hauptprodukt führten unter gleichen Versuchsbedingungen Umsetzungen mit trans-Stilben, Norbornen und Butylvinyläther.

D. 1-Benzyl-2(4-methoxyphenyl)-3(4-nitrophenyl)-aziridine (47)

cis-47 und Fumarsäure-dimethylester

In 7 ml absol. Toluol wurden 700 mg (1.94 mmol) cis-47 und 830 mg (5.76 mmol) Fumarsäuredimethylester unter N_2 15 h unter Rückfluß gekocht. Lösungsmittel und nicht umgesetztes Dipolarophil entfernte man bis 100°C (Bad)/ 10^{-4} Torr.

Ein Kernresonanzspektrum der Reaktionsmischung zeigte ein 45:55 Verhältnis der Addukte 48 und 49. Durch PSC (2 mal mit Dichlormethan entwickelt) trennte man das Adduktgemisch, wobei Zone I 369 mg (38%) und II 514 mg (52%) Öl ergaben. Aus II kristallisierten

in Methanol 354 mg (36%) blaßgelbe verfilzte Nadelchen des
1-Benzyl-2c(4-methoxyphenyl)-5t(4-nitrophenyl)-3r,4t-dicarbon=
säure-dimethylesters (49) vom Schmp. 145-153°C, die aus Methanol
grünstichig mit Schmp. 153-156°C kristallisierten.

IR (KBr): 1725 (C=O); 1345, 1510 (NO₂); 1170, 1210, 1245 (C-O);
841, 856 (C₆H₄-Wagging); 697, 758 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.75 (s, CO₂CH₃), 6.70 (s, CO₂CH₃), 6.62 und
6.44 (AB-Spektrum mit J = 11 Hz, Benzyl-CH₂), 6.18 (s, OCH₃),
5.5-5.9 (m, 3- und 4-H), 5.1-5.5 (m, 2- und 5-H), 2.6-3.3 (m,
9 arom.H), 2.50 und 1.78 (pseudo-d eines AA'BB'-Spektrums mit
J = 9 Hz, C₆H₄NO₂); Abb. 20.

(SV 162.II) 5.666 mg Substanz, 13.818 mg CO₂, 2.940 mg H₂O;

3.538 mg Substanz, 0.183 ccm N₂ bei 23°C und 722 Torr.

C₂₈H₂₈N₂O₇ (504.5) Ber. C 66.65 H 5.59 N 5.55

Gef. C 66.56 H 5.81 N 5.66

Mol.-Masse: 500 (Benzol)

Der 1-Benzyl-2t(4-methoxyphenyl)-5c(4-nitrophenyl)-3r,4t-dicarbon=
säure-dimethylester (48) konnte nicht zur Kristallisation gebracht
werden.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7.00 und 6.60 (AB-Spektrum mit J = 14 Hz,
Benzyl-CH₂), 6.32 (s, 3- und 4-CO₂CH₃), 6.22 (s, OCH₃), 6.1-6.6
(m, 3- und 4-H), 5.1-5.5 (m, 2- und 5-H), 2.6-3.3 (m, 9 arom.H),
2.43 und 1.82 (pseudo-d eines AA'BB'-Spektrums mit J = 9 Hz,
C₆H₄-NO₂); Abb. 19.

trans-47 und Fumarsäure-dimethylester

In 6 ml absol. Toluol ließ man 400 mg (1.11 mmol) trans-47 mit 470 mg (3.26 mmol) Fumarsäuredimethylester unter N_2 5 h bei 100°C reagieren. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde bei 100°C (Bad)/ 10^{-3} Torr der überschüss. Ester entfernt. Es wurde ein Kernresonanzspektrum in $CDCl_3$ aufgenommen, dessen Aussagen bereits in Kapitel II. D.2 angeführt wurden.

Nach zweimaliger Entwicklung auf Kieselgelplatten mit Benzol erhielt man Fraktionen von 215 und 375 mg, die nicht kristallisierten. Auch durch weitere PSC war keine Trennung der Addukte 50 und 51 zu erreichen.

Die Maschinenintegrale der 1H -NMR-Spektren der Signale bei τ 1.65-3.3 und bei 5.5-7.0 standen im Verhältnis von 13:15. Dies entspricht dem Verhältnis aromatischer zu restlicher Protonen in 50 und 51.

cis-47 und Acetylendicarbonsäure-dimethylester

480 mg (1.33 mmol) cis-47 und 564 mg (3.97 mmol) ADME kochte man unter N_2 15 h in 15 ml absol. Toluol unter Rückfluß. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile bis 100°C (Bad)/ 10^{-4} Torr wurden aus Petroläther 332 mg (50%) gelbe Kristalle des 1-Benzyl-2r(4-methoxyphenyl)-5c(4-nitrophenyl)-3-pyrrolin-3,4-dimethylesters (52) vom Schmp. 89-92°C isoliert. Aus Methanol/Aktivkohle erhielt man 171 mg blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 96-98°C.

IR (KBr): 1723, 1743. (C=O); 1660 m (C=C); 1356, 1508, 1516 (NO₂); 1346, 1245 (C-O); 825, 850 (C₆H₄-Wagging); 696, 745 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.74 und 6.32 (AB mit J = 13.5 Hz, Benzyl-CH₂), 6.38 und 6.35 (s, 2 CO₂CH₃), 6.18 (s, ArOCH₃), 4.53 (s, 2- und 5-H), 2.7-3.2 (m, C₆H₅ und C₆H₄OCH₃), 2.55 und 1.82 (pseudo-d eines AA'BB'-Spektrums mit J = 9 Hz, C₆H₄NO₂).

(C₆H₆): τ = 6.84 und 6.51 (AB mit J = 13.5 Hz, Benzyl-CH₂), 6.77 (s, 3- und 4-CO₂CH₃), 6.70 (s, ArOCH₃); AB-Spektrum von 2-H und 5-H bei τ = 4.57 und 4.44 mit J_{2,5} = 6.5 Hz; Abb. 22.

(SV 163) 4.523 mg Substanz, 11.060 mg CO₂, 2.110 mg H₂O;

3.561 mg Substanz, 0.190 ccm N₂ bei 23°C und 722 Torr.

C₂₈H₂₆N₂O₇ (502.5) Ber. C 66.92 H 5.22 N 5.58

Gef. C 66.73 H 5.22 N 5.84

Mol.-Masse: 504 (Benzol)

E. 1-Phenyl-cis-2,3-di(4-nitrophenyl)-aziridin (55)

Dimethylfumarat

Erhitzte man 722 mg (2.0 mmol) 55 und 1.44 g (10 mmol) Fumarsäure=dimethylester in 10 ml Toluol unter N₂ 12 h auf 100°C, fielen bereits während des Abkühlens aus der Lösung Kristalle aus: 441 mg (44%) 56 vom Schmp. 209.5-211°C; das NMR-Spektrum zeigte eine Verunreinigung von 4% 57 an. Die aus Methanol umgelösten blaßgelben Blättchen schmolzen bei 209-211°C.

Das Filtrat wurde eingeeengt und bei 85°C/ 10⁻³ Torr getrocknet. Man

erhielt 570 mg Kristalle vom Schmp. 217-223°C, die nach NMR-Gehaltsbestimmung (Standard Benzylalkohol; 2- und 5-Ringprotonen) zu 94% aus 56 (76%) und 57 (24%) bestanden. So ergab sich eine Gesamtausbeute von 97% bei einem Adduktverhältnis von 85:15. 330 mg des Adduktgemisches unterwarf man der PSC (Dichlormethan, 1 mal Entwickeln, 2 Platten) und erhielt 143 mg 56 und 75 mg 57.

1-Phenyl-2t,5c-di(4-nitrophenyl)-pyrrolidin-3r,4t-dicarbonsäure-dimethyl-ester (56), Schmp. 209-211°C (Methanol).

IR (KBr): 1722, 1733 (C=O); 1500, 1597 (Aromatenbanden); 1343, 1515 (NO₂); 1268, 1199, 1235 (C-O), 849, 843, 859 (C₆H₄-Wagging); 750, 696, 703 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.35 (s, 3- und 4-CO₂CH₃), 6.2-6.45 (m, 3- und 4-H), 3.95-4.2 (m, 2- und 5-H), 2.7-3.8 (m, C₆H₅). Das AA'XX'-Spektrum von C₆H₄NO₂ ließ sich näherungsweise nach AX auswerten: 2.58 und 1.83 mit J = 9 Hz.

(R 92.1.I) 4.104 mg Substanz, 9.250 mg CO₂, 1.680 mg H₂O;
2.999 mg Substanz, 0.222 ccm N₂ bei 25°C und 728 Torr.
C₂₆H₂₃N₃O₈ (505.5) Ber. C 61.78 H 4.59 N 8.31
Gef. C 61.51 H 4.58 N 8.12
Mol.-Masse: 522 (Aceton)

1-Phenyl-2c,5t-di(4-nitrophenyl)-pyrrolidin-3r,4t-dicarbonsäure-dimethyl-ester (57), Schmp. 263.5-265°C (Methanol).

IR (KBr): 1740, 1728 sh, 1753 sh (C=O); 1340, 1510 (NO₂); 1210 (C-O); 853 (C₆H₄-Wagging); 697, 745 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 6.50$ (s, 3- und 4- CO_2CH_3), 5.7-5.9 (m, 3- und 4-H), 4.1-4.4 (m, 2- und 5-H), 2.5-3.8 (m, C_6H_5). Das AA' XX'-Spektrum von $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ließ sich näherungsweise nach AX auswerten: 2.58 und 1.80 mit $J = 9$ Hz.

(R 92.1.I-u) 3.894 mg Substanz, 8.722 mg CO_2 , 1.620 mg H_2O ;

2.988 mg Substanz, 0.220 ccm N_2 bei 24°C und 727 Torr.

$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_8$ (505.5) Ber. C 61.78 H 4.59 N 8.31

Gef. C 61.13 H 4.66 N 8.13

Maleinsäure-dimethylester

361 mg (1.0 mmol) 55 und 720 mg (5.0 mmol) Dipolarophil wurden in 10 ml Toluol 48 h auf 100°C erhitzt. Nach Abkühlen, Absaugen und Trocknen bei 100°C und 10^{-3} Torr erhielt man 280 mg (55%) Kristalle vom Schmp. $231-235^\circ\text{C}$. Aus Methanol kristallisierte 1-Phenyl-2c,5t-di(4-nitrophenyl)-pyrrolidin-3r,4c-dicarbonsäure-dimethylester (58) als feinkristallines gelbes Pulver, Schmp. $232-235^\circ\text{C}$.

Der Mutterlaugenrückstand ergab aus Methanol 60 mg vom Schmp. $128-172^\circ\text{C}$, die nach Umlösen aus Methanol bei $188-218^\circ\text{C}$ schmolzen. Außer 58 wurden im NMR-Spektrum keine Substanzen identifiziert.

IR (KBr): 1640, 1628 sh ($\text{C}=\text{O}$); 1496, 1594 (Aromatenbanden); 1342, 1514 (NO_2); 1210 ($\text{C}-\text{O}$); 850, 838, 857 (C_6H_4 -Wagging); 694, 700, 749, 755 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 6.75$ (s, 3- CO_2CH_3), 6.32 (s, 4- CO_2CH_3), 5.9-6.6 (m, 3- und 4-H), 2.7-3.5 (m, C_6H_5 , 2- und 5-H). Das AA'XX'-Spektrum von $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ließ sich näherungsweise nach AX auswerten: 2.56 und 1.99 mit $J = 9$ Hz.

(R 109) 4.458 mg Substanz, 10.062 mg CO₂, 1.780 mg H₂O;
3.600 mg Substanz, 0.276 ccm N₂ bei 24°C und 726 Torr.

C ₂₆ H ₂₃ N ₃ O ₈ (505.5)	Ber.	C	61.78	H	4.59	N	8.31
	Gef.	C	61.60	H	4.47	N	8.41

Acetylendicarbonsäure-dimethylester

361 mg (1.00 mmol) 55 und 710 mg (5.0 mmol) Dipolarophil wurden unter N₂ in 5 ml Toluol 20 h auf 120°C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde bei 80°C (Bad)/ 10⁻³ Torr das überschüss. Dipolarophil abdestilliert. Den Rückstand kochte man mit Methanol aus, wobei 345 mg (68%) gelbe Blättchen des 1-Phenyl-2r,5t-di(4-nitrophenyl)-3-pyrrolin-3,4-dicarbonsäure-dimethylesters (59), Schmp. 210-212°C, zurückblieben.

IR (KBr): 1740, 1726 (C=O); 1670 (C=C); 1345, 1510 (NO₂); 1245 (C-O); 855, 808, 869 (C₆H₄-Wagging); 753, 692, 709 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.32 (s, 3- und 4-CO₂CH₃), 3.55 (s, 2- und 5-H), 2.5-3.7 (m, C₆H₅). Das AA'XX'-Spektrum von C₆H₄NO₂ ließ sich näherungsweise nach AX auswerten: 2.40 und 1.80 mit J = 9 Hz.

(R 93) 4.090 mg Substanz, 9.275 mg CO₂, 1.550 mg H₂O;
3.561 mg Substanz, 0.271 ccm N₂ bei 23°C und 724 Torr.

C ₂₆ H ₂₁ N ₃ O ₈ (503.5)	Ber.	C	62.02	H	4.20	N	8.35
	Gef.	C	61.89	H	4.24	N	8.36

Mol.-Masse: 503 (massenspektrometrisch)

F. Photochemische Cycloadditionen

1. 1,2,3-Triphenylaziridin

Acetylendicarbonsäure-dimethylester

a. Im Quarzgefäß bestrahlte man die Lösung von 800 mg (2.95 mmol) cis-16 und 2.10 g (14.8 mmol) Dipolarophil in 80 ml absol. Dioxan bei 12°C unter N₂ mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (HERAEUS Typ Q 81). Nach 21 h wurden die flüchtigen Bestandteile bei 100°C (Bad) / 10⁻⁴ Torr entfernt. Das NMR-Spektrum zeigte anhand der Carboxymethyl-Signale, daß 20 und 21 im Verhältnis 40:60 entstanden waren und daß auch 22 auftrat. Durch PSC (5 Platten) war eine Trennung nach zweimaliger Entwicklung in Dichlormethan in 720 mg (59%) 20 + 21 und 151 mg (12%) 22 möglich.

b. 270 mg (1.00 mmol) trans-16 und 1.00 g (7.1 mmol) ADME in 40 ml wasserfreiem Dioxan wurden 5 h im gleichen Gerät bei 12°C bestrahlt. Nach Abziehen der flüchtigen Anteile bei 60°C (Bad) / 10⁻⁴ Torr wies man allein 20 neben 22 im Verhältnis 65:35 nach (NMR-Auswertung der Methylestersignale).

c. Bestrahlte man 21 18 h in Dioxan unter obigen Bedingungen, ergab das NMR-Spektrum keinen Hinweis auf eine Epimerisierung zu 20.

Fumarsäure-dimethylester

a. 800 mg (2.95 mmol) cis-16 und 2.15 g (14.9 mmol) Dipolarophil in 80 ml absol. Dioxan wurden 8 h unter N₂ wie oben belichtet.

Nach Entfernen des Lösungsmittels und überschüss. Fumaresters verblieben 1.19 g (97%), die durch PSC (7 Platten, 2 mal Entwickeln mit Dichlormethan) aufgetrennt wurden. Die Hauptzone (880 mg, 72%) enthielt 23a, 24a und 25a im Verhältnis 67:17:16, wie das NMR-Spektrum zeigte. Weitere Substanzen konnten nicht identifiziert werden.

b. Mit 1.00 mmol trans-16 und 6.9 mmol Fumarester in 80 ml Dioxan waren nach 5 h Bestrahlung 23a, 24a und 25a im Verhältnis 46:26:28 entstanden. Dieses Ergebnis brachte die Auswertung der Estersignale im NMR-Spektrum nach Abziehen der flüchtigen Stoffe bis 60°C (Bad)/ 10^{-4} Torr.

Benzonitril

Wurden 800 mg (2.95 mmol) cis-16 in 80 ml trockenem Benzonitril 12 h wie oben bestrahlt, erhielt man nach Abziehen der flüchtigen Stoffe, Säulenchromatographie (Kieselgel WOELM; Dichlormethan/Methanol 95:5) 595 mg Hauptfraktion, in deren NMR-Spektrum neben zahlreichen unbekannten Produkten nur cis-16 identifiziert werden konnte.

Benzaldehyd

In 60 ml frisch dest. Benzaldehyd wurden 1.20 g (4.4 mmol) cis-16 15 h wie oben bei 11°C bestrahlt. Bei 11 Torr destillierte man den Benzaldehyd und bis 100°C (Bad)/ 10^{-4} Torr weitere flüchtige Bestandteile ab. Nach dreimaliger Entwicklung mit Benzol erhielt man durch PSC (7 Platten) 780 mg hellbraunes und 500 mg dunkles Öl. Aus

der 1. Fraktion gingen bei 140°C (Bad)/ 10^{-4} Torr 230 mg über, die, aus Methanol kristallisiert, bei 31.5-33°C schmolzen. NMR- und IR-Spektrum sowie Analyse wiesen auf N-Benzylanilin (Schmp. 36°C, Lit. 142).

(R 10a) 4.360 mg Substanz, 13.733 mg CO₂, 2.860 mg H₂O;
5.767 mg Substanz, 0.396 ccm N₂ bei 26°C und 726 Torr.

C ₁₃ H ₁₃ N (183.3)	Ber.	C	85.20	H	7.15	N	7.64
	Gef.	C	85.96	H	7.34	N	7.52
Mol.-Masse: 186 (Benzol)							

Bei 180-190°C (Bad)/ 10^{-4} Torr folgten 121 mg, die aus Methanol kristallisierten (97 mg vom Schmp. 89-110°C) und nach Umlösen bei 107-110°C schmolzen. Analyse und IR legten nahe, daß 2-Ani=lino-1,2-diphenyl-äthyl-benzoat isoliert wurde.

IR (KBr): 3410 (NH), 1709 (C=O), 1110, 1280 cm⁻¹ (C-O).

(R 10b) 3.440 mg Substanz, 10.416 mg CO₂, 1.820 mg H₂O;
2.115 mg Substanz, 0.073 ccm N₂ bei 25°C und 725 Torr.

C ₂₇ H ₂₃ NO ₂ (393.5)	Ber.	C	82.81	H	5.89	N	3.56
	Gef.	C	82.63	H	5.92	N	3.77
Mol.-Masse: 402 (Benzol)							

Cyclooctatetraen

1.20 g (4.4 mmol) cis-16 und 1.95 g (18.7 mmol) Dipolarophil wurden bei 12°C 42 h in 80 ml Dioxan wie oben belichtet. Nach Abziehen des Dioxans zeigte DC zahlreiche Komponenten und nicht-umgesetztes cis-16 an.

2. 1(4-Methoxyphenyl)-aziridin-2,3-dicarbonsäure-N-methylimid (60)

Cycloadditionen

a. Nach 8 h Bestrahlung von 800 mg (3.44 mmol) 60 (Lit. 31) und 2.55 g (17.7 mmol) Fumarsäure-dimethylester in 80 ml absol. Dioxan in der oben beschriebenen Apparatur bei 12°C wurden bis 100°C (Bad)/ 10^{-3} Torr flüchtige Bestandteile entfernt. Aus Methanol kristallisierten 1.31 g (101%) vom Schmp. 85-90°C. Nach Umlösen aus Benzol/Petroläther und nochmals aus Methanol wurden 655 mg (51%) vom Schmp. 113-114°C erhalten. Ein Ansatz mit ebenfalls 5 Äquiv. Dipolarophil und 5 h Bestrahlungsdauer wurde NMR-spektroskopisch untersucht: 65% 62 (Ringprotonen bei τ 4.99 und 5.1; Standard Tetramethylcyclobutandion); kein Aziridin 60. Der reine 3-Methyl-8(4-methoxyphenyl)-3,8-diaza-bicyclo[3.2.1]octan-6r,7t-dicarbon=säure-dimethylester (62), farblose große Prismen, schmolz bei 116-118°C (Methanol).

IR (KBr): 2815 (N-CH₃); 1735, 1685 (C=O); Aromatenbande bei 1508 (1600-Bande fehlt); 1218, 1250, 1293 (C-O); 819 cm⁻¹ (C₆H₄-Wagging).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7.07 (s, 3-CH₃), 6.26 (s, ArOCH₃), 6.24 und 6.20 (s, 6- und 7-CO₂CH₃), 5.7-6.4 (m, 6- und 7-H), 5.1 (pseudo-d, X-Teil eines ABX-Spektrums, 1-H), 4.99 (s, 5-H), 3.20 (s, C₆H₄);

Abb. 23.

(R 8) 4.487 mg Substanz, 9.425 mg CO₂, 2.150 mg H₂O;

4.085 mg Substanz, 0.271 ccm N₂ bei 24°C und 722 Torr.

C₁₈H₂₀N₂O₇ (376.4)

Ber. C 57.44 H 5.35 N 7.44

Gef. C 57.39 H 5.37 N 7.24

Mol.-Masse: 382 (Benzol)

b. Aus einem Bestrahlungsversuch mit 1.20 g (5.2 mmol) 60 und 2.64 g (25.8 mmol) Cyclooctatetraen in 80 ml Dioxan isolierte man nach 6 h und nach anschließendem Einengen bis 120°C/ 10^{-3} Torr und Säulenchromatographie (Kieselgel WOELM; Dichlormethan) 250 mg 60 zurück. Aus weiteren Fraktionen wurde keine einheitliche Substanz gewonnen.

c. Von 800 mg eingesetztem 60 erhielt man nach 7 stdg. Belichtung in 80 ml Benzonitril bei 12°C 500 mg nach PSC (Benzol/Äther 1:1) zurück. Weiteres Material konnte nicht identifiziert werden.

Tieftemperatur-Photolyse

Bestrahlte man 60 bei -50°C in Essigester 5 h mit dem Quecksilber-Hochdruckbrenner im Quarzmantel, konnte im Kernresonanzspektrum nur das eingesetzte Aziridin nachgewiesen werden.

IX. Kinetische und thermodynamische Messungen

A. Kinetik der cis-trans-Isomerisierung

1. Methodik

Von reinem Aziridin ausgehend, wurde über die Peakhöhe der Ringprotonen im gedehnten Kernresonanzspektrum die Zu- und Abnahme der isomeren Aziridine verfolgt. Die Summe der Signalhöhen von cis- und trans-Isomeren setzte man für jeden Zeitpunkt gleich 100%,

um Feldschwankungen und Zersetzung auszugleichen. Die Gesamtzer-
setzung bestimmte man durch Höhenvergleich mit dem Signal eines
zugewogenen Standards. Die prozentualen Signalhöhen dienten als
Maß für die Konzentrationen der isomeren Aziridine. Die Auswertung
erfolgte mit der integrierten Geschwindigkeitsgleichung 1. Ordnung
(Lit. 143).

$$2.303 \lg \frac{A_o - A_e}{A_t - A_e} = (k_I + k_{-I}) t$$

Der Ausdruck

$$k_{\text{exp}} = k_I + k_{-I} = 2.303 \tan$$

erlaubte die graphische Bestimmung der RG-Konstante aus der
Steigung der bestmöglichen Geraden. Die Gleichgewichts-Konzentra-
tion A_e geht, wie obige Gleichung zeigt, in jeden Einzelwert ein.
 A_e wurde daher in gewissen Grenzen verändert, bis die Meßpunkte
optimal eine Gerade bestimmten. Da die Fehler in der Konzentrations-
bestimmung durch NMR erheblich sind, führt dieses Vorgehen, das
die Gesamtheit der Meßpunkte zur Bestimmung von A_e heranzieht, zu
sicheren Resultaten.

Die Messungen in 1,2-Dichlorbenzol gingen von cis- und trans-16 aus.
Hier variierte man so lange, bis mit gleichen A_e -Werten die k_{exp} -
Werte identisch wurden. k_I und k_{-I} erhielt man dann aus der Summe
 k_{exp} in Verbindung mit der Gleichgewichtskonstante $K = k_{-I}/k_I$.

2. Ausführungsbeispiel: trans-1,2,3-Triphenylaziridin

125 mg trans-16 wurden in einem NMR-Rohr in 0.4 ml Adiponitril ge-
löst. Nach Zugabe von 0.1 ml Brenzcatechin-äthyläther als Standard

wurde 30 min mit N_2 gespült und anschließend abgeschmolzen. Die Signalgrößen der Ringprotonen des Aziridins (τ 6.24 für trans-16 und 6.33 für cis-16) und des 4H-Singulett des Standards bei τ 5.81 legten das Anfangsverhältnis fest. Zum Zeitpunkt $t = 0$ tauchte man das Röhrchen in einen auf 179.6° eingestellten Colora-Ultrathermostaten HT 13 mit Polyglykol-Füllung ein. In definierten Zeitabständen kühlte man das Rohr durch Eintauchen in Wasser. Die Signalhöhen der Ringprotonen im dreimal gefahrenen NMR-Spektrum (Sweep width 250 Hz, sweep time 500 sec) gaben die Konzentrationen an. Die Spektren wurden bei $80^\circ C$ aufgenommen, um im relativ viskosen Adiponitril eine bessere Auflösung zu erzielen.

Erneutes Eintauchen in das Heizbad und Abkühlen lieferte weitere Meßpunkte (Tab. 25). Nach 9 Halbwertszeiten bei $179.6^\circ C$ wurde A_e bestimmt. Noch einmal legte man das Verhältnis der Summe der Aziridine zum Standard fest und konnte so das Ausmaß der Aziridin-Zersetzung prozentual berechnen.

Die Summe $k_{exp} = k_I + k_{-I} = 2.303 \tan \alpha = 1.53 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ ergab sich aus der graphischen Darstellung. Mit $A_e = 27.9$ (beobachtet 27.7%) erhielt man

$$K = \frac{\text{cis-16}}{\text{trans-16}} = \frac{72.1}{27.9} = 2.58;$$

daraus gewann man

$$k_I = 4.26 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1} \text{ und} \\ k_{-I} = 1.10 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}.$$

Die Konzentration an Aziridin nach 630 min (8.3 Halbwertszeiten)

Tab. 25. Kinetik der Isomerisierung von trans-16 in Adiponitril
bei 179.6°C

t (min)	% A _t	A _t - A _e	$\lg \frac{A_o - A_e}{A_t - A_e}$
0	100.0	72.1	0
15	90.2	62.3	0.0634
30	82.2	54.3	0.1231
45	76.3	48.4	0.1731
60	70.0	42.1	0.2336
75	65.7	37.8	0.2804
90	59.8	31.9	0.3541
105	55.5	27.6	0.4170
120	51.5	23.6	0.4850
135	49.4	21.5	0.5255
165	43.2	15.3	0.6732
195	38.2	10.3	0.8451
225	36.9	9.0	0.9037
270	33.3	5.4	1.1255
630	27.9 Endwert		

ergab sich aus dem Vergleich mit dem Standard-Signal zu

$$\frac{1.38}{3.37} \cdot 100 = 41\%.$$

In 1,2 Dichlorbenzol wurden die Aziridin-Ringprotonen-Signale bei τ 6.45 (trans-16) und τ 6.58 (cis-16) ausgewertet. Die Aufnahme

der Spektren erfolgte bei Normaltemperatur mit sweep width 250 Hz und sweep time 500 sec. Den Zersetzungsgrad lieferte das Maschinenintegral der Aziridin-Ring-Protonen und der Methylprotonen (τ 7.84) des Standards Toluol bei t_o und t_e .

3. Aktivierungsparameter

Die ARRHENIUS-Gleichung erlaubt aus RG-Konstanten bei verschiedenen Temperaturen die Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A und des Häufigkeitsfaktors A.

$$\lg k = \lg A - \frac{E_A}{4.576 T} \quad (14)$$

Trägt man $\lg k$ gegen $1/T$ auf, erhält man nach Gl. (14) aus der Steigung der Geraden

$$E_A = - 4.576 \tan \alpha \quad (15)$$

Die freie Aktivierungsenthalpie der EYRING-Gleichung läßt sich nach $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger$ in einen Enthalpie- und Entropieanteil aufteilen.

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT}$$

(k_B = Boltzmann-Konstante, h = PLANCKsches Wirkungsquantum)

$$\lg \frac{k}{T} = \lg \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{4.576} - \frac{\Delta H^\ddagger}{4.576 T} \quad (16)$$

Die Steigung der Geraden aus dem Diagramm $\lg k/T$ gegen $1/T$ bestimmt nach

$$\Delta H^\ddagger = - 4.576 \tan \alpha \quad (17)$$

die Aktivierungsenthalpie.

Die Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger$ errechnet sich aus

$$\Delta S^\ddagger = 4.576 (\lg k - 10.32 - \lg T) + \frac{\Delta H^\ddagger}{T} \quad (18)$$

Dabei müssen $\Delta H^\ddagger$ in cal, die RG-Konstante k in sec^{-1} , sowie T in K eingesetzt werden.

Die Temperaturabhängigkeit von $k_{\text{exp}} = k_I + k_{-I}$ liefert über die Daten der Tab. 26 scheinbare Aktivierungsparameter. Die guten linearen Funktionen in Abb. 45 und 46 legen nahe, daß die in das Rechenprogramm ARHEY 1 eingegebenen Fehler eher zu groß als zu klein gewählt wurden.

Man kann nun nach der Aufteilung von k_{exp} in k_I und k_{-I} mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten erneut aus den Daten bei fünf Temperaturen Aktivierungsparameter (Tab. 7) berechnen. Die Abb. 47 und 48 zeigen auch hier befriedigende lineare Beziehungen für die Versuche in Adiponitril; ähnliches gilt für die nicht abgebildeten Daten in 1,2-Dichlorbenzol.

4. Gleichgewichtslage der cis-trans-isomeren 1-Benzyl-2,3-diphenyl-aziridine (32) und 1-Benzyl-2(4-methoxyphenyl)-3(4-nitrophenyl)-aziridine (47)

a. Lösungen von 100 mg cis- und trans-32 in ca. 0.5 ml 1,2-Dichlorbenzol wurden im NMR-Rohr nach Spülung mit Reinststickstoff im Thermostaten auf 160°C erhitzt. Die Probe mit ursprünglich 100% trans-32 enthielt nach 5 h cis-32 und trans-32 im 49:51-Verhältnis.

Tab. 26. Temperaturabhängigkeit der experimentellen Brutto-RG-Konstanten der Isomerisierung des 1,2,3-Triphenylaziridins (16) in zwei Lösungsmitteln

T (K)	$10^3/T$ (K ⁻¹)	lg T	$10^5 k_{\text{exp}}$ (sec ⁻¹)	5+lg k_{exp}	8+lg k_{exp}/T
a. in Adiponitril					
432.5	2.312	2.6360	2.57	0.4099	0.7739
442.7	2.258	2.6461	7.10	0.8513	1.2052
447.9	2.232	2.6512	10.5	1.0212	1.3700
452.7	2.209	2.6558	15.3	1.1847	1.5289
462.5	2.162	2.6651	36.55	1.5629	1.8978
b. in 1,2-Dichlorbenzol					
434.4	2.302	2.6379	3.25	0.5119	0.8740
443.0	2.257	2.6465	7.19	0.8567	1.2102
450.5	2.220	2.6536	14.4	1.1584	1.5048
459.9	2.174	2.6627	32.3	1.5092	1.8465
465.4	2.149	2.6678	46.8	1.6702	2.0024

Nach weiteren 2 h überlagerten sich die NMR-Signale der Zersetzungsprodukte schon so stark den Signalen des trans-Aziridins, daß keine Bestimmung mehr möglich war. Die Messung ausgehend von cis-32 erhielt nach 7 h sicher unter 20% des trans-Isomeren. Zuverlässigere Werte waren aufgrund der starken Überlagerungen durch Nebenprodukte nicht erhältlich. Nach 15 h war totale Zersetzung unter Rotviolett-Färbung eingetreten.

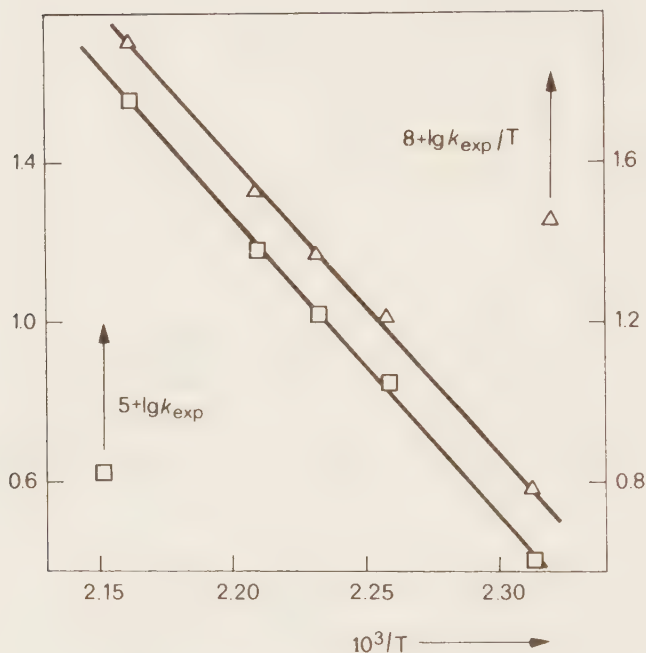


Abb. 45. Temperaturabhängigkeit der experimentellen Brutto-RG-Konstanten der Isomerisierung des 1,2,3-Triphenylaziridins (16) in Adiponitril

b. 100 mg trans-47 in 0.4 ml 1,2-Dichlorbenzol unter N₂ eingeschmolzen, tauchte man bestimmte Zeiten in ein Bad von 80°C. Die Abschätzung der Gleichgewichtslage erfolgte über die Peakhöhe der Methoxygruppe (τ 6.58 für trans-47 und 6.79 für cis-47) und über das Integral der AB-Spektren der Ringprotonen (τ 7.08 (2-H) und 7.02 (3-H) für trans-47 ; 7.29 (2-H) und 7.15 (3-H) für cis-47).

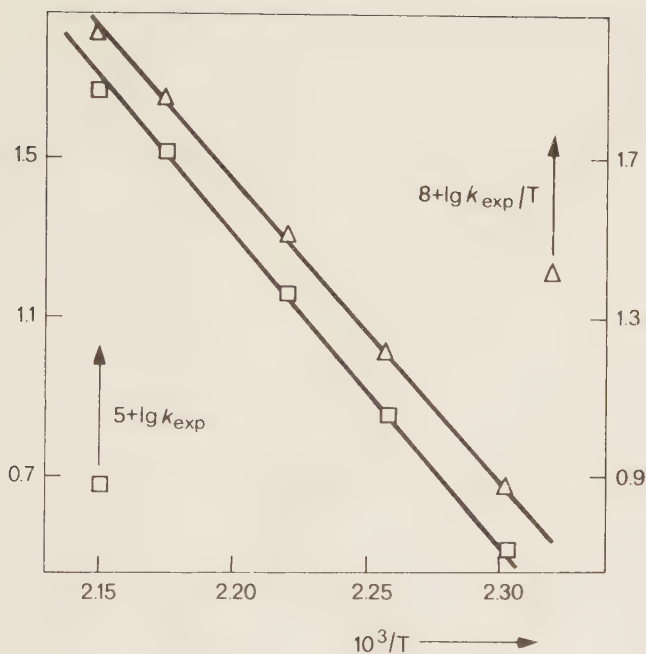


Abb. 46. Temperaturabhängigkeit der experimentellen Brutto-RG-Konstanten der Isomerisierung des 1,2,3-Triphenylaziridins (16) in 1,2-Dichlorbenzol

Aufgrund der starken Überschneidungen ist nur eine sehr grobe Angabe möglich.

80°C	1 h	2 h	3 h	4 h	6.5 h	8.5 h
%-trans-47	74	50	25	20	< 8	< 8

Die Brutto-Geschwindigkeitskonstante beträgt ungefähr $1 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$, entsprechend einer Halbwertszeit von 80 bis 90 min.

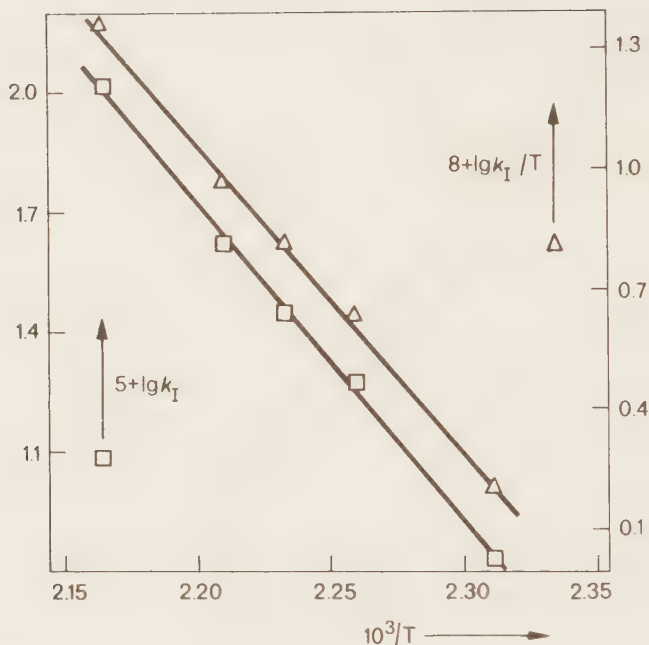


Abb. 47. Temperaturabhängigkeit der RG-Konstanten der Isomerisierung cis-16 $\rightarrow$ trans-16 in Adiponitril

In einem weiteren Versuch konnte kein trans-47, ausgehend von cis-47, nachgewiesen werden.

B. Photochemische Isomerisierung bei Triphenylaziridin

Es wurden jeweils ca. 300 mg cis-16 eingewogen, in 40 ml wasserfreiem Lösungsmittel gelöst und bei 12°C belichtet. Als Strahlungsquelle diente ein HERAEUS-Hochdruckbrenner Q 81 im wassergekühlten Quarzmantel-Gefäß. Nach dem Belichten wurde das Lösungsmittel abge-

zogen, 2-Methylnaphthalin als Standard zugewogen und ein NMR-Spektrum in Benzol aufgenommen. Man wertete die Aziridin-Ringprotonen-Signale (S. 17) mit Hilfe der Maschinenintegrale aus (Tab. 27). Vor dem Bestrahlen wurde jeweils 1/2 h mit N_2 oder O_2 gespült.

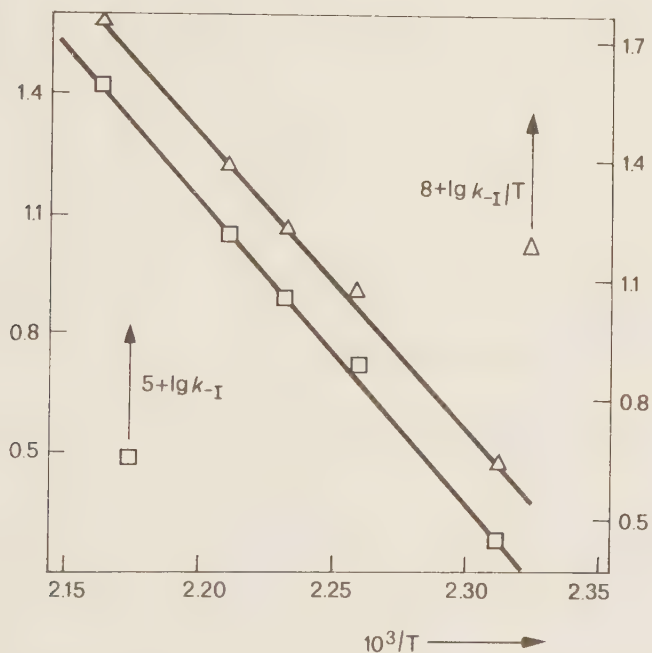


Abb. 48. Temperaturabhängigkeit der RG-Konstanten der Isomerisierung *trans*-16 $\rightarrow$ *cis*-16 in Adiponitril

Tab. 27. Photochemische Isomerisierungen des cis-1,2,3-Triphenyl=
aziridins (cis-16)

Lösungsmittel	Reaktionszeit (h)	Spülgas	Gehalt-16 %	<u>cis</u> : <u>trans</u>
Dioxan	5	N ₂	65	78 : 22
Äther	2.75	N ₂	83	89.5 : 10.5
Äther	2.75	N ₂	65.5	89 : 11
Äther	2.75	N ₂	100	91.7 : 8.3
Äther	2.75	O ₂	totale Zersetzung	

C. Dilatometrische Messungen der Ringöffnung

1. Versuchsausführung und Beispiel

Mit dem in Abb. 49 gezeigten Dilatometer (Lit. 144) wurden die kinetischen Versuche durchgeführt; die im hiesigen Laboratorium entwickelte Apparatur und Arbeitsweise wurden mehrfach beschrieben (Lit. 31, 43, 96).

Als Beispiel sei die Bestimmung von k_d für die Umsetzung von cis-16 mit Fumarsäurediäthylester in Adiponitril bei 119.6°C beschrieben. 541.6 mg (2.00 mmol) cis-16 und 2.5907 g (15.0 mmol) Fumarsäurediäthylester wurden bei Raumtemp. mit Adiponitril auf 50 ml aufgefüllt. Mit einer 50 ml-Glasspritze brachte man diese Lösung, die vorher mit N₂ gespült wurde, blasenfrei in die Spirale a des

Dilatometers durch die Einfüllöffnung b. Der Ansatz b blieb leer und wurde abgeschmolzen. Zum Ausgleich der Störung, die durch das Einbringen des kalten Dilatometers in das Bad verursacht wird, heizte man die Badflüssigkeit um ca. 0.4° über die Solltemperatur.

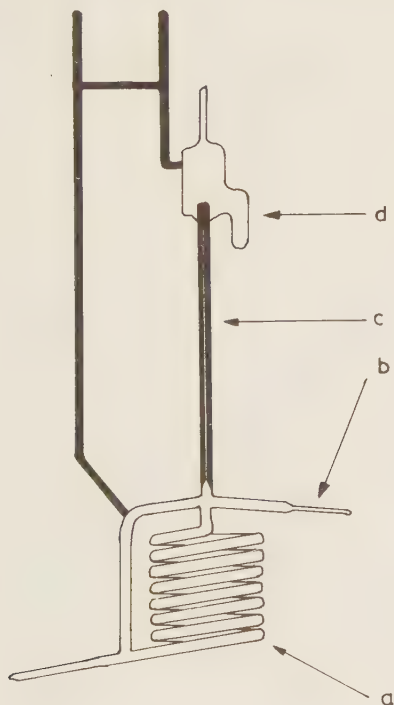


Abb. 49. Dilatometer

Nach dem Einbringen des Dilatometers in das Heizbad stieg die Lösung rasch in die Kapillare ($\varnothing 0.75 \text{ mm}$) c und lief in den Überlauf d. Nach 5 bis 10 min war der Meniskus in der Kapillare soweit gesunken, daß man die Nullzeit der Messung festlegen und

Tab. 28. Kinetik der Umsetzung von cis-16 (40.0 mmol/l) mit Fumarsäurediäthylester (301 mmol/l) in Adiponitril bei 119.6°C

t (min)	h_t Skalenteile	$h_t - h_\infty$	$\lg (h_t - h_\infty)$	$\lg \frac{h_0 - h_\infty}{h_t - h_\infty}$
0	169.9	91.8	1.9628	0
5	151.0	72.9	1.8627	0.1001
10	136.2	58.1	1.7642	0.1986
15	124.6	46.5	1.6675	0.2953
20	115.4	37.3	1.5717	0.3911
25	108.3	30.2	1.4800	0.4828
30	103.3	25.2	1.4014	0.5614
35	98.9	20.1	1.3032	0.6596
40	94.5	16.4	1.2148	0.7480
45	91.2	13.1	1.1173	0.8495
50	87.9	9.8	0.9912	0.9716
55	85.6	7.5	0.8752	1.0877
60	84.9	6.8	0.8325	1.1303
65	83.7	5.6	0.7482	1.2146
70	82.5	4.4	0.6435	1.3193
75	81.7	3.6	0.5563	1.4065
1010	78.1	Endwert		

die dazugehörige Anfangshöhe h_0 am Kathetometer ablesen konnte. In 4 bis 5 Halbwertszeiten ermittelte man 15 bis 25 Meßpunkte. Der Endwert h_∞ hatte sich nach 8 bis 10 Halbwertszeiten eingestellt (Tab. 28).

Ein Blindversuch hatte vor Beginn der Messung gezeigt, daß der Fumarester in Adiponitril über 24 h bei Temperaturen bis 140°C volumenstabil ist. Manchmal war es notwendig, geringe Temperaturschwankungen über eine Eichkurve von Höhendifferenz zu Temperaturdifferenz auszugleichen. Bei einigen Messungen wurde der Endwert um 1-3% korrigiert, um für die Meßpunkte eine optimale Gerade zu erreichen.

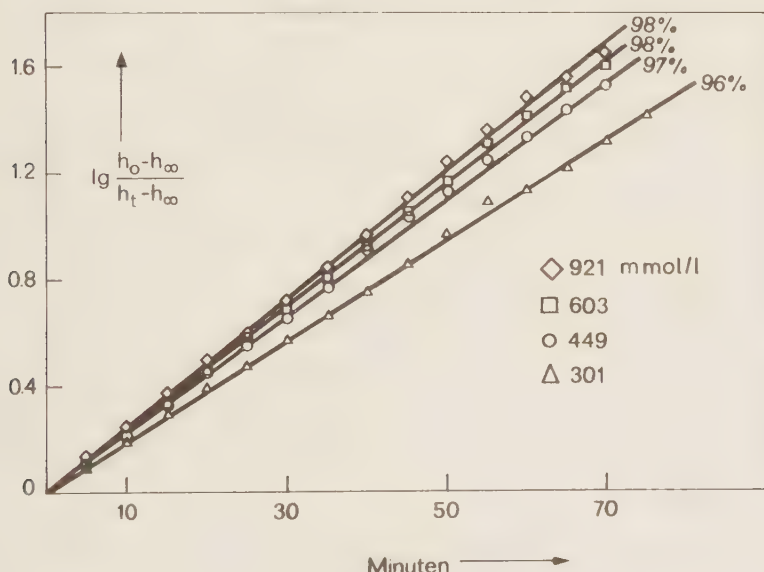


Abb. 50. Dilatometrische Geschwindigkeitsmessung für die Umsetzung von cis-16 (40.0 mmol/l) mit Fumarsäurediäthylester in Adiponitril bei 119.6°C

Nach Auftragen der logarithmierten Steighöhen-Funktion der Gl. (2) gegen die Zeit wurde aus der Steigung der Geraden (Abb. 50) die dilatometrische RG-Konstante pseudoerster

Ordnung berechnet zu

$$k_d = 2.303 \tan \alpha = 72.8 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}.$$

Bei der Auftragung von k_d in den Diagrammen der Abb. 25 und 26 wurde für D nicht die Einwaage-Konzentration D_o , sondern ein nach Gl. (19) korrigierter Wert verwendet.

$$D_{\text{korrr}} = (D_o - 5/8 c_o) \cdot \frac{100}{100 (1 + \gamma \Delta T)} \quad (19)$$

c_o = Aziridinkonzentration

γ = kubischer Ausdehnungskoeffizient des Solvens

ΔT = Unterschied zwischen Temperatur bei Herstellung der Lösung und Reaktionstemperatur

Die Korrekturen haben folgende Bedeutung:

1. D_o wird um 5/8 der Einwaage-Konzentration des Aziridins vermindert, um zu einer mittleren Dipolarophil-Konzentration während der Reaktion zu gelangen. Diese Korrektur berücksichtigt, daß bis zur willkürlich festgelegten Nullzeit der Messung schon ein Umsatz von 10 bis 20% stattfand.
2. Da die Lösungen bei Raumtemp. hergestellt wurden, die Messungen aber bei höherer Temperatur durchgeführt wurden, muß man die Volumenausdehnung des Lösungsmittels berücksichtigen.

Der kubische Ausdehnungskoeffizient des Adiponitrils wurde aus dessen Dichte bei zwei Temperaturen nach

$$\gamma = \frac{\rho^1 - \rho^2}{\rho^1 \cdot \Delta T_{12}} \quad \begin{array}{l} \rho^1 = \text{Dichte bei Temp. 1} \\ \rho^2 = \text{Dichte bei Temp. 2} \end{array}$$

ΔT_{12} = Temp.-Differenz zwischen Dichtemessungen 1 und 2

bestimmt. Mit $\rho_4^{20} = 0.9612 \text{ g/ml}$ und $\rho_4^{65} = 0.9283 \text{ g/ml}$ ergab sich $\gamma_{\text{Adiponitril}}$ zu $7.60 \cdot 10^{-4} \text{ Grad}^{-1}$. Die Linearität der Dichte-Temperatur-Funktion wurde durch die Zwischenwerte $\rho_4^{35} = 0.9506$ und $\rho_4^{50} = 0.9394 \text{ g/ml}$ gesichert.

Beispiel:

Fumarestereinwaage 2.5907 g ($D_o = 301 \text{ mmol/l}$)

Einwaage an cis-16 541.6 mg ($c_o = 40.0 \text{ mmol/l}$)

$$D_{\text{kor}} = (301 - 5/8 \cdot 40.0) \cdot \frac{100}{100 (1 + 7.60 \cdot 10^{-4} \cdot 99.6)} =$$

$$= \frac{276}{1.076} = 256 \text{ mmol/l bei } 119.6^\circ\text{C.}$$

Für 1,2-Dichlorbenzol bot Lit. 145 den Wert $\gamma = 8.33 \cdot 10^{-4} \text{ Grad}^{-1}$.

Tab. 29. Temperaturabhängigkeit der RG-Konstanten der Umsetzung von cis- und trans-16 mit Fumarsäurediäthylester in Adiponitril

T	$10^3/T$	lg T	$10^5 k$	5 + lg k	8 + lg k/T
(K)	(K ⁻¹)		(sec ⁻¹)		
a. <u>cis</u> -1,2,3-Triphenylaziridin ($k = k_1$)					
357.2	2.800	2.5529	2.86	0.4564	0.9035
363.3	2.753	2.5603	5.29	0.7235	1.1632
374.2	2.672	2.5731	16.6	1.2212	1.6481
384.1	2.604	2.5844	43.5	1.6385	2.0541
392.8	2.546	2.5942	109.7	2.0402	2.4460
402.6	2.484	2.6049	284	2.4533	2.8483
b. <u>trans</u> -1,2,3-Triphenylaziridin ($k = k'_1$)					
327.6	3.052	2.5153	18.1	1.2576	1.7423
333.3	3.002	2.5226	33.7	1.5276	2.0050
343.2	2.914	2.5355	101.8	2.0077	2.4722

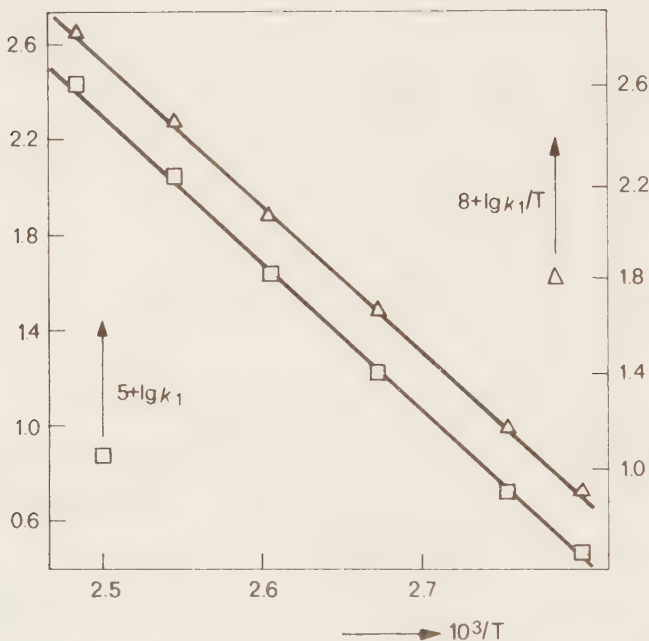


Abb. 51. Temperaturabhängigkeit der RG-Konstanten für die Umsetzung von cis-16 mit Fumarsäurediäthylester in Adiponitril

2. Ergebnisse

a. cis- und trans-1,2,3-Triphenylaziridin (16)

Die k_1 - und k'_1 -Werte der Tab. 10 und 11 lieferten mit den Hilfsdaten der Tab. 29 die linearen Korrelationen der Abb. 51 und 52. Deren Qualität lehrt, daß der ins Rechenprogramm ARHEY eingegebene Fehler in k_1 und k'_1 mit $\pm 10\%$ wohl überschätzt wurde.

Zu Vergleichszwecken wurde k_1 auch in 1,2-Dichlorbenzol bei 100°C bei verschiedenen Konzentrationen gemessen (Tab. 30). Abb. 53 biete das zugehörige BODENSTEIN-Diagramm.

Tab. 30. Kinetik der Umsetzung des cis-16 (40 mmol/l) mit Fumarsäurediäthylester in 1,2-Dichlorbenzol bei 99.9°C

Fumarsäurediäthylester					
D_o (mmol/l)	Moläquivalente bezogen auf <u>cis-16</u>	D_{korr} (mmol/l)	$10^5 k_d$ (sec ⁻¹)	$10^4 k_d/D$ (l/mol.sec)	$10^5 k_1$ (sec ⁻¹)
345	8.6	300	14.0	4.66	18.2
574	14.3	516	15.6	3.03	
919	23.0	840	16.4	1.95	

b. 1-Phenyl-cis-2,3-di(4-nitrophenyl)-aziridin (55)

Tab. 31. Kinetik der Umsetzung von 55 mit Fumarsäurediäthylester in 1,2-Dichlorbenzol bei 99.9°C

Aziridin		Fumarsäurediäthylester			$10^5 k_d$	$10^4 k_d/D$	$10^5 k_1$
(mmol/l)	D_o	Moläquivalente	D_{korr}		(sec ⁻¹)	(l/mol.sec)	(sec ⁻¹)
		(mmol/l) bezogen auf <u>55</u>	(mmol/l)				
20.0	356	17.8	323		52.4	16.22	228
30.0	633	21.1	576		79.4	13.78	
20.0	744	37.2	686		88.3	12.87	
30.0	1062	35.4	980		108	11.01	

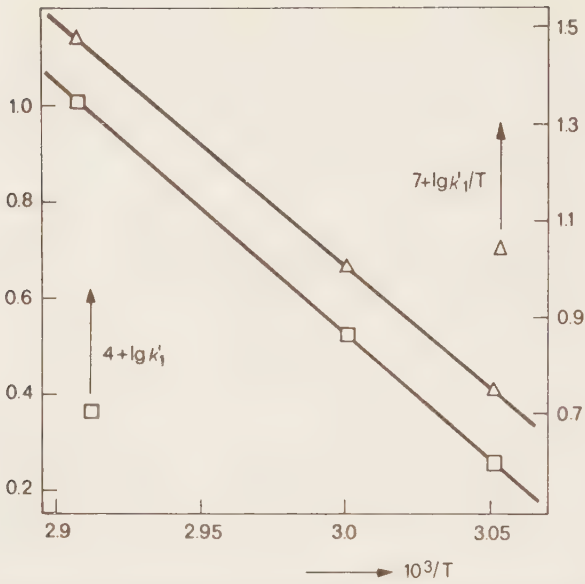


Abb. 52. Temperaturabhängigkeit der RG-Konstanten für die Umsetzung von trans-16 mit Fumarsäurediäthylester in Adiponitril

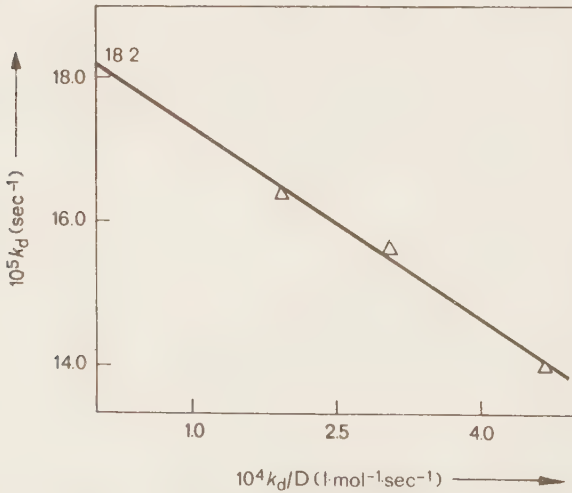


Abb. 53. Dilatometrische RG-Konstanten der Umsetzung von cis-16 (40 mmol/l) mit Fumarsäurediäthylester in 1,2-Dichlorbenzol bei 99.9°C im BODENSTEIN-Diagramm

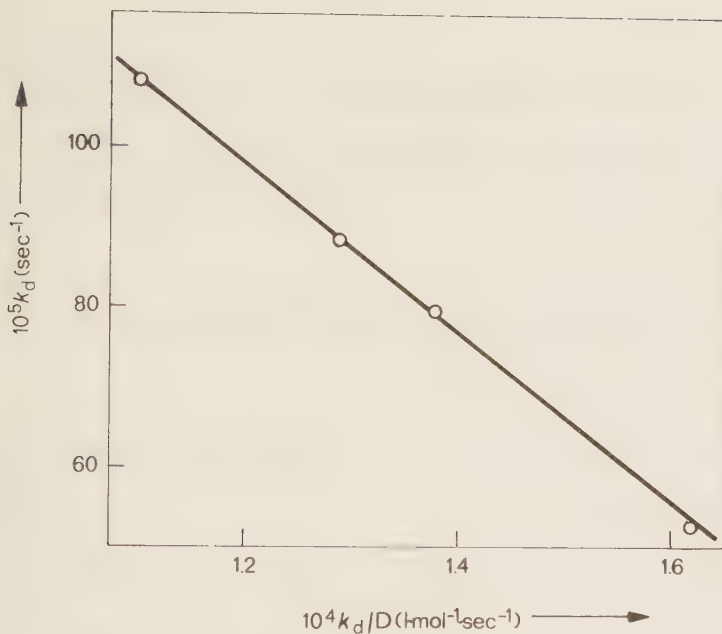


Abb. 54. Dilatometrische RG-Konstanten der Umsetzung von 55 mit Fumarsäurediäthylester bei 99.9°C in 1,2-Dichlorbenzol im BODENSTEIN-Diagramm

c. cis- und trans-1-Benzyl-2,3-diphenylaziridin (32)

Tab. 32. Kinetik der Umsetzung von 32 mit Fumarsäurediäthylester in 1,2-Dichlorbenzol

Temp.	Konzentration	Fumarsäurediäthylester			$10^5 k_d$	$10^5 k_1^{-1}$
°C	<u>32</u>	D_O	Moläquivalente	D_{korrr}	(sec^{-1})	(sec^{-1})
	(mmol/l)	(mmol/l)	bezogen auf <u>32</u>	(mmol/l)		
100.0 ²	<u>cis-32</u>	80.0	681	8.5	591	1.22
		80.0	1162	14.5	1042	1.26
99.9	<u>trans-32</u>	40.0	360	9.0	314	22.8
		40.0	853	21	776	22.4

1 Mittelwert

2 Um den Einfluß der Temperaturschwankungen möglichst gering zu halten, wurde ein Dilatometer mit 1 mm Kapillare (statt 0.75 mm wie sonst) verwendet. Dies machte eine erhöhte Aziridinkonzentration notwendig.

d. cis- und trans-1-Benzyl-2(4-methoxyphenyl)-3(4-nitrophenyl)-aziridin (47)

Tab. 33. Kinetik der Umsetzung von 47 mit Fumarsäurediäthylester in 1,2-Dichlorbenzol bei 100°C

Konzentration 47 (mmol/l)	Fumarsäurediäthylester			$10^5 k_d$ (sec ⁻¹)	$10^5 k_1^1$ (sec ⁻¹)
	D _O (mmol/l)	Moläquivalente bezogen auf 47	D _{korrr} (mmol/l)		
<u>cis-47</u>	36.5	469	13	418	17.5
	42.2	969	23	883	16.5
<u>trans-47</u>	30.6	517	17	466	210
	30.4	1008	33	927	207

1 Mittelwert

c. cis- und trans-2,3-Diphenylaziridin (34)

Tab. 34. Kinetik der Umsetzung von 34 mit Fumarsäurediäthylester in 1,2-Dichlorbenzol

Temp. °C	Konzentration <u>34</u> (mmol/l)	Fumarsäurediäthylester D_O (mmol/l)	Moläquivalente bezogen auf <u>34</u>	D_{korr} (mmol/l)	$10^5 k_d$ (sec ⁻¹)	$10^5 k_1$ ¹ (sec ⁻¹)
<u>cis-34</u>						
139.8 ²	40.0	454	11	390	16.28	16.28
	40.0	596	15	519	16.28	
100.0 ³	59.9	623	10	548	0.31	0.31
<u>trans-34</u>						
100.0	40.0	445	11	393	12.8	12.7
	40.0	828	21	752	12.6	

1 Mittelwert; 2 in Adiponitril; 3 mit 1 mm Kapillare

Da cis-34 bei 140°C keine Konzentrationsabhängigkeit der dilatometrischen Geschwindigkeitskonstante zeigte, wurde bei 100°C auf eine zweite Messung verzichtet.

D. Photometrie der Elektrocyclisierung der Azomethin-ylide

1. Apparatur zur Blitzspektroskopie bei Triphenylaziridin

Der Messung der Lichtabsorption der photogenerierten Zwischenstufe trans-17 diente die in Abb. 55 schematisch dargestellte Apparatur. Die 5 cm-Quarzküvette und das 5 cm-Blitzrohr befanden sich jeweils in einer Brennnachse eines elliptischen Spiegels (Achsenabstand 28 mm, SCHOTT & Gen., Mainz). Die Blitzröhre bestand aus einer Quarzkapillare von 8 mm $\varnothing$ und 2 mm lichter Weite mit an beiden Enden aufgekitteten Kappen mit 1 mm dicken Wolframelektroden. Rechtwinklig zur Blitzröhre war ein Rohr mit einer Glaskugel von 50 ml angesetzt. Über einen Dreiwegehahn wurde das System evakuiert und mit Argon von 1 atm gefüllt. Die Entladung erfolgte aus einem mit 10 KV gespeisten Kondensator des Typs KO/MPS/0.5 K 25000 der Fa. R.BOSCH. So erreichte man eine Blitzenergie von 25 Joule, von denen 90% in 4.2 μ s entladen wurden. Die Zündung erfolgte mit einem kapazitiv zugeführten Spannungsstoß von 30 KV und 2 μ s Dauer.

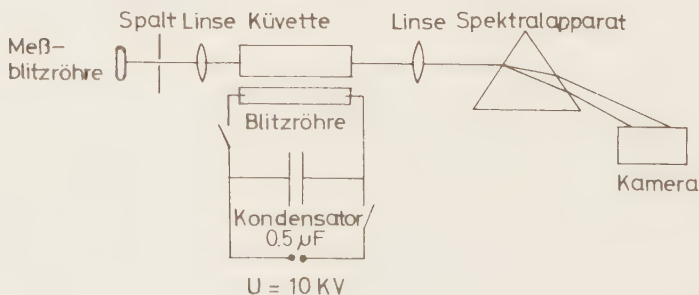


Abb. 55. Apparatur zur Messung von Zwischenstufen-Spektren

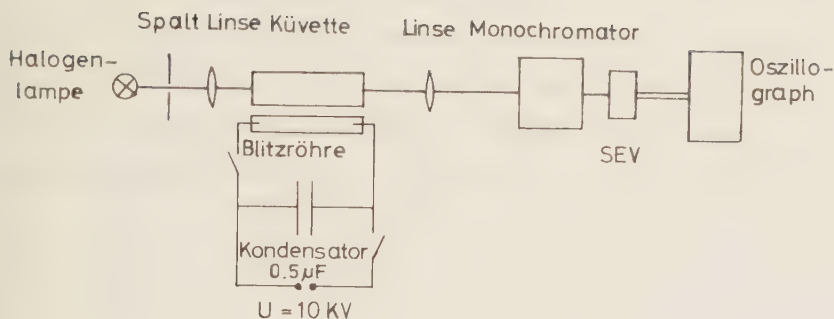


Abb. 56. Blitzspektroskopische Anordnung zur Verfolgung von sehr schnellen Reaktionen

Der Argon-Meßblitz wurde verzögert mit dem Photolyseblitz gezündet. Der Bruchteil seiner Lichtenergie, der über einen Spalt durch die Anordnung fiel, wurde in einem Prismenspektralapparat zerlegt. Die photographischen Aufnahmen wertete man mit einem Photometer aus.

Für die kinetischen Messungen ersetzte man die Meßblitzröhre durch eine 5 W Halogenlampe und den Spektralapparat durch einen Monochromator mit Photozelle und Sekundärelektronen-Vervielfacher (SEV) (Abb. 56). Die Registrierung erfolgte an einem Oszillographen (TEKTRONIX 549 mit Einschub 1 A 1). Das gespeicherte Oszillographenbild wurde photographisch festgehalten und unter einem Filmbetrachter ausgewertet.

Die Küvette thermostatisierte man durch Eintauchen in das Wasser eines Thermostaten vor dem Blitzen. Die Temperatur wurde mit

einem Thermoelement in der Mitte der Küvette gemessen. In der unzureichenden Möglichkeit der Thermostatisierung dürfte ein Hauptgrund für die mangelnde Zuverlässigkeit in der Temperaturabhängigkeit der Cyclisierungs-Konstante liegen. Nachteilig wirkte sich wohl auch die Halterung der Küvette aus, die aus zwei massiven Messingbuchsen mit guter Wärmeableitung bestand.

2. Ausführungsbeispiel

Zur Messung wurden $3 \cdot 10^{-4}$ M Lösungen von cis- und trans-16 in Adiponitril verwendet, die 30 min mit Argon gespült worden waren. Nach dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz gilt:

$$E = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot d$$

Bei konstanter Schichtdicke d (in cm) ist die Extinktion E der Konzentration c (in mol/l) des Zwischenproduktes proportional. Die Ermittlung der Zeitabhängigkeit von E aus der Oszillographenaufnahme ermöglichte eine kinetische Auswertung nach der ersten Ordnung. Tab. 35 enthält ein Zahlenbeispiel, Abb. 33 einige graphische Diagramme.

Betrachtet man Abb. 32 und Tab. 35 fällt die geringe Nutzung der Extinktions-Skala auf. Hätte es Möglichkeiten gegeben, dies zu verbessern? Eine höhere Aziridin-Konzentration sollte zu einer besseren Ausnutzung der Blitzenergie, d. h. zu höherer Azomethinylid-Konzentration führen. Die Erfahrung zeigte aber, daß dann die Zwischenstufen-Konzentration mit einem starken Gradienten von außen nach innen in der Küvette abnimmt, da die erzeugten Azomethinylide wie ein Filter wirken; die Extinktion steigt nicht

weiter. Die angewandte Konzentration war so ein Kompromiß. Eine höhere Blitzenergie schied aus, da mit 10 KV die Grenze der Anlage erreicht war. Die meßtechnische Dehnung des Bereichs schied aufgrund der dann größeren Empfindlichkeit gegenüber mechanischen und elektrischen Störungen aus.

Tab. 35. Kinetik der Recyclisierung des Azomethin-ylids cis-17 nach Photolyse des Aziridins cis-16 bei 23.8°C in Adiponitril (Auswertung des Versuchs der Abb. 32), Monochromator-Einstellung 520 nm, $I_0 = 54.0$ Skalenteile

t (msec)	I (Skalenteile)	E	$\lg E_0/E_t$
0	42.0	0.1082	0
5	45.0	0.0788	0.1377
10	47.1	0.0592	0.2619
15	48.9	0.0430	0.4007
20	50.4	0.0298	0.5600
25	51.3	0.0230	0.6918
30	52.1	0.0154	0.8467
35	52.6	0.0103	1.0214
40	52.9	0.0086	1.0997
45	53.1	0.0073	1.1709

3. Aktivierungsparameter

Den Abb. 57 und 58 liegen wieder die Gl. (14) bis (18) zugrunde.

Die starke Streuung der Meßpunkte ist deutlich.

Tab. 36. Temperaturabhängigkeit der RG-Konstanten für die Aziridin-Rückbildung in Adiponitril

T	$10^3/T$	lg T	k	lg k - 1	2 + lg k/T
(K)	(K ⁻¹)		(sec ⁻¹)		
a. <u>cis-17</u> $\longrightarrow$ <u>trans-16</u> (k = k ₋₁ ')					
279.9	3.572	2.4470	27.4	0.4387	0.9917
283.1	3.546	2.4520	31.7	0.5011	1.0491
288.3	3.468	2.4599	41.5	0.6180	1.1581
296.8	3.369	2.4725	51.0	0.7076	1.2351
296.9	3.368	2.4726	63.0	0.7993	1.3267
			57.6	0.7604	1.2878
			59.3	0.7731	1.3005
303.3	3.297	2.4818	74.5	0.8722	1.3904
312.8	3.199	2.4953	94.5	0.9754	1.4801
324.1	3.085	2.5106	139	1.1430	1.6324
b. <u>trans-17</u> $\longrightarrow$ <u>cis-16</u> (k = k ₋₁)					
281.1	3.557	2.4489	43.3	0.6365	1.1876
288.0	3.472	2.4594	61.0	0.7853	1.3259
297.4	3.362	2.4734	72.5	0.8603	1.3869
298.4	3.351	2.4748	78.4	0.8943	1.4195
300.7	3.325	2.4781	71.0	0.8513	1.3732
303.6	3.293	2.4823	83.5	0.9217	1.4394
311.3	3.212	2.4932	104	1.0170	1.5238
315.9	3.165	2.4995	118	1.0719	1.5724
322.1	3.104	2.5080	124	1.0934	1.5854
323.1	3.095	2.5093	164	1.2148	1.7055

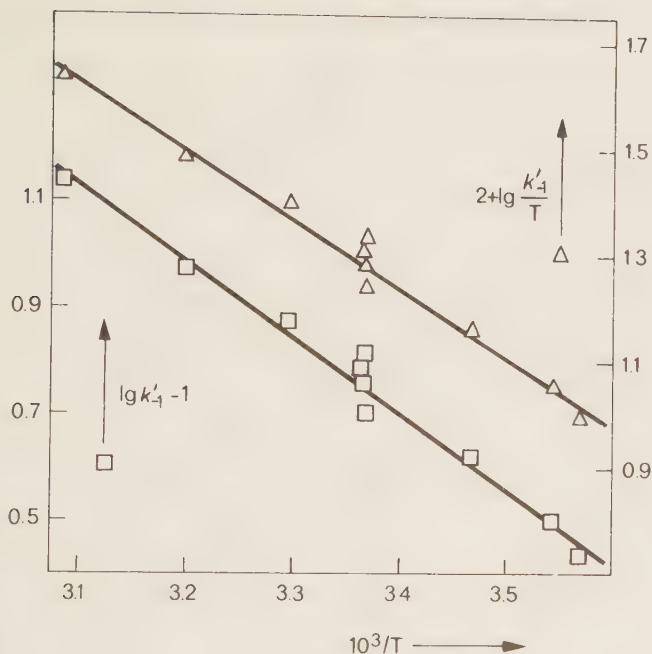


Abb. 57. Graphische Darstellung der Daten der Tab. 36 a

E. Photometrie der Cycloaddition eines Azomethin-ylids

1. 3-Oxido-2(3,4-dihydro-isochinolinio)-acrylsäure-methylester (6) und Acetylendicarbonsäure-dimethylester

Die im sichtbaren Bereich liegende Lichtabsorption, $\lambda_{\max}$ 456 nm (ϵ 9490) in Benzol, erlaubte es, das Verschwinden des Azomethin-ylids 6 bei der Cycloaddition photometrisch (ELKO II, C.ZEISS) zu bestimmen. Das Filter S 45 ($\lambda_{\max}$ 448 nm) wurde so gewählt, daß es mit seinem Maximum der Durchlässigkeit dem Absorptionsmaximum möglichst nahe kam. Der doppelwandige Küvettenkasten wurde mit

dem Wasser eines Umlauf-Thermostaten umspült. Ein Thermometer ragte in den Luftraum des Küvettenkastens.

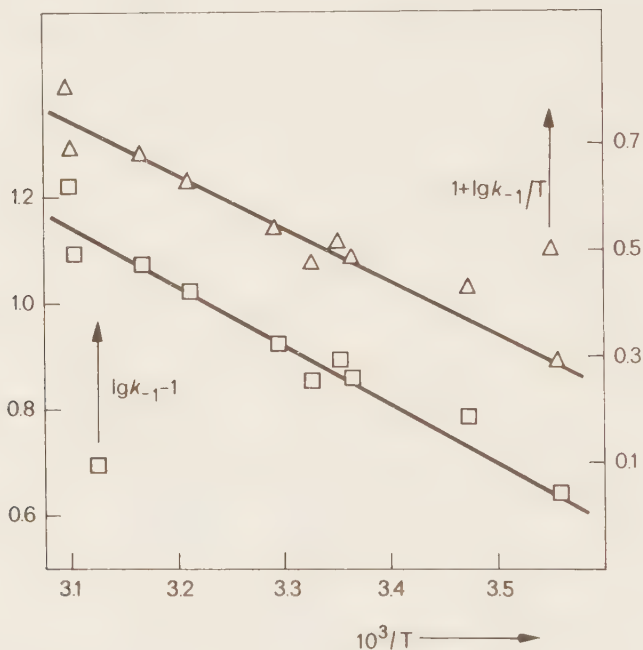


Abb. 58. Graphische Darstellung der Daten der Tab. 36 b

In zwei Meßkölbchen wurden die Lösungen von 6 und ADME in Benzol hergestellt. Nach Spülen mit N_2 hängte man sie ca. 30 min in einen Wasserthermostaten, der auf die Meßtemperatur eingestellt war. Währenddessen thermostatisierte man den Küvettenraum des ELKO mit den beiden 2 cm-Küvetten für das reine Solvens und die Reaktionslösung. Mit Vollpipetten wurden die Lösungen in die Küvette gefüllt. Die sorgfältig verschlossene Küvette schüttelte man gut durch und führte in die Küvettenhalterung ein. Da die Reaktion relativ langsam ablief, wartete man einige Minuten bis

zur Ablesung der Anfangsextinktion, um eine gute Thermostatisierung zu erreichen.

Bei Verwendung von ≥ 10 Äquivalenten des Dipolarophils folgt die Abnahme der $\underline{6}$ -Konzentration, $[A]$, der pseudoersten Ordnung:

$$k_1 \psi t = \ln \frac{[A]_0}{[A]_t} = 2.303 \lg \frac{E_0}{E_t}$$

$$k_2 = k_1 \psi / [D]_{\text{korr}}; \quad (20) \quad [D]_{\text{korr}} = [D]_0 - \frac{[A]_0}{2} \quad (21)$$

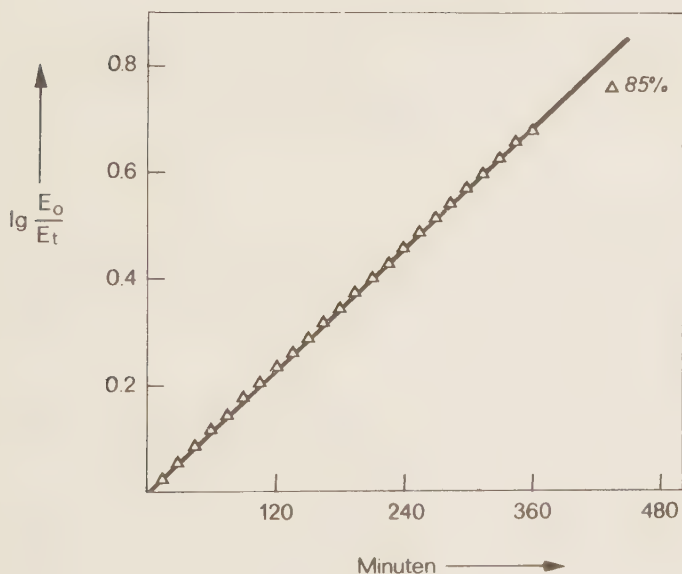


Abb. 59. Kinetik der Cycloaddition von $\underline{6}$ an Acetylendicarbonester in Benzol bei 28°C.

Beispiel:

Für die Messung bei 28°C füllte man in die 2 cm-Küvette (10 ml) 1.0 ml der 1:10 verdünnten Lösung von 9.11 mg des reinen kristallinen 6 in 5 ml Benzol (0.788 $\mu\text{mol/ml}$) und 9 ml der Lösung von 6.41 mg ADME in 25 ml Benzol (1.80 $\mu\text{mol/ml}$) ein.

Die graphische Auftragung von $\lg E_0/E_t$ für die Meßpunkte gegen die Zeit t ergab Abb. 59. Aus der Steigung der Geraden erhielt man

$$k_{1\psi} = 7.28 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}.$$

Mit $[D]_0 = 1.624 \text{ mmol/l}$ und $[A]_0 = 0.0788 \text{ mmol/l}$ bestimmte man mit den Gl. (20) und (21) $k_2 = 0.0459 \text{ l/mol.sec.}$

2. Aktivierungsparameter

Die Bestimmung der Aktivierungsparameter erfolgte in gewohnter Weise über die Gl. (14) mit (18).

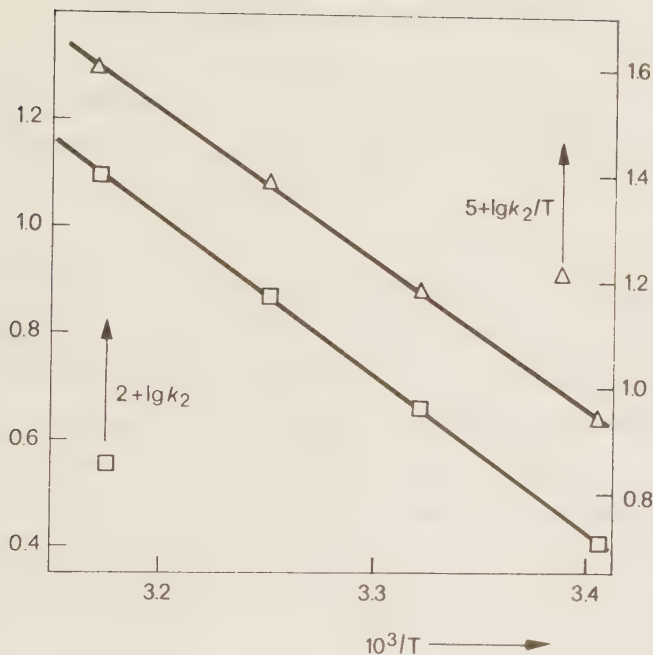


Abb. 60. Temperaturabhängigkeit der RG-Konstanten der Cycloaddition von 6 an Acetylenedicarbonester in Benzol

Tab. 37. Temperaturabhängigkeit der RG-Konstanten der Cycloaddition von 6 an Acetylenedicarbonester in Benzol

T (K)	$10^3/T$ (K ⁻¹)	lg T	$10^2 k_2$ (1/mol·sec)	2 + lg k_2	5 + lg k_2/T
294.0	3.4025	2.4682	2.56	0.4082	0.9400
301.2	3.3212	2.4787	4.59	0.6618	1.1831
307.7	3.2509	2.4879	7.43	0.8710	1.3831
315.5	3.1701	2.4989	12.44	1.0948	1.5959

ZUSAMMENFASSUNG

1. trans-1,2,3-Triphenylaziridin (trans-16) wird erstmalig dargestellt. Die Konfigurationen der cis-trans-isomeren-1,2,3-Triphenylaziridine (16) werden eindeutig gesichert.

2. cis- und trans-1,2,3-Triphenylaziridin gehen bei 100°C elektrocyclische Ringöffnung unter Bildung der Azomethin-ylide cis- und trans-17 ein. Diese lassen sich mit zahlreichen olefinischen Dipolarophilen als Pyrrolidin-Derivate abfangen.

3. Die Strukturzuweisungen der von HEINE beschriebenen Cycloaddukte des cis-16 bedürfen der Korrektur. Die Stereochemie der Addukte beweist eine conrotatorische Ringöffnung.

4. Auch mit wenig reaktiven Dipolarophilen wird eine stereospezifische Cycloaddition von cis- und trans-16 erzielt. Daß die Isomerisierungsschwelle der Azomethin-ylide 17 wesentlich höher liegt als die Ringöffnungsbarriere der Aziridine, wird durch die erst bei 160°C stattfindende cis-trans-Isomerisierung der Aziridine gestützt.

5. In Abwesenheit von Dipolarophilen stellt sich bei 160°C ein Gleichgewicht aus 74% cis- und 26% trans-1,2,3-Triphenylaziridin ein. Die von Zersetzung begleitete Isomerisierung wurde kinetisch bei mehreren Temperaturen gemessen; die Geschwindigkeit hängt nur wenig vom Solvens ab.

6. Photochemische Cycloadditionen von cis- und trans-1,2,3-Triphenylaziridin mit Fumarsäuredimethylester sind nicht stereospezifisch. Es wird vermutet, daß im Anschluß an die disrotatorische Ringöffnung der conrotatorische Ringschluß mit der Cycloaddition konkurriert.

7. Die Azomethin-ylide aus trans-1-Benzyl-2,3-diphenylaziridin (32), cis- und trans-2,3-Diphenylaziridin (34), cis- und trans-1-Benzyl-2(4-methoxyphenyl)-3(4-nitrophenyl)-aziridin (47) und cis-1-Phenyl-2,3-di(4-nitrophenyl)-aziridin (55) werden ebenfalls mit Dipolarophilen abgefangen. Mit Ausnahme des trans-47 reagieren sie stereospezifisch nach conrotatorischer Ringöffnung ab. Trans-47 isomerisiert sehr leicht zu cis-47, wohl auf der Azomethin-ylid-Stufe.

8. Mit der dilatometrischen Methode werden die Ringöffnungskonstanten des cis- und trans-1,2,3-Triphenylaziridins (16) bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Der Energieunterschied zwischen Rückbildung des Aziridins und Cycloaddition - diese beiden Reaktionen konkurrieren um das Azomethin-ylid - wird aus der temperatur-abhängigen Konzentrationsabhängigkeit bestimmt.

9. Die Blitzspektroskopie erlaubt den spektroskopischen Nachweis der Azomethin-ylide. Die Kinetik des Ringschlusses führt zu Grenzwerten für die Tiefe der Energiemulden der Zwischenstufen und erlaubt die Aufstellung des gesamten Enthalpie- und freien Enthalpieprofils der cis,trans-Isomerisierung von 16.

10. Die Bestimmung der Ringöffnungsgeschwindigkeit bei 100°C für die cis-trans-isomeren 2,3-Diphenyl-, 1-Benzyl-2,3-diphenyl- und 1-Benzyl-2(4-methoxy-phenyl)-3(4-nitrophenyl)-aziridine zeigen 41, 18 bzw. 12 mal höhere Reaktivität der trans-Isomeren.

11. Geringere Basizität des Aziridin-Stickstoffs vermindert die Aktivierungsenergie der Ringöffnung. Es wird ein Zusammenhang mit der N-Inversionsbarriere vermutet, aber keine Abklärung erzielt.

12. Gute Stabilisierung negativer Ladung an beiden C-Termini der Azomethin-ylide beschleunigt die Ringöffnung. Die Frage, ob die Stabilisierung positiver Ladung an einem Terminus und negativer Ladung am zweiten ebenfalls die Bildung des Azomethin-ylids begünstigt, ist wahrscheinlich zu bejahen. Die Beteiligung einer diradikalischen Grenzformel am Grundzustand des Azomethin-ylids wird für wenig wahrscheinlich gehalten.

13. Die Aktivierungsdaten für die Umsetzung eines isolierbaren Azomethin-ylids mit Acetylendicarbonester werden photometrisch bestimmt.

14. Die Cyclisierung von Aminoalkoholen zu Aziridinen ist eine launische, von den Substituenten stark abhängige Reaktion. Der unterschiedliche sterische Ablauf zweier Cyclisierungsverfahren macht aus ein und demselben Aminoalkohol die cis-trans-isomeren Aziridine zugänglich.

LITERATURVERZEICHNIS

1. A.Galbraith, T.Small und V.Boekelheide, J.Org.Chem. 24, 582 (1959).
2. R.Huisgen, Angew.Chem. 75, 604 (1963).
3. R.Huisgen, H.Gotthardt, H.O.Bayer und F.C.Schaefer, Angew. Chem. 76, 185 (1964); H.O.Bayer, R.Huisgen, R.Knorr und F.C.Schaefer, Chem.Ber. 103, 2581 (1970); weitere Literatur bei H.L.Panke, Dissertation, Universität München 1974.
4. A.R. Katritzky und Y.Takeuchi, J.Chem.Soc. C 1971, 874, 878; N.Dermis, A.R.Katritzky und Y.Takeuchi, J.C.S.Perkin I 1972, 2054; N.Dermis, B.Ibrahim, A.R.Katritzky und Y.Takeuchi, J.C.S. Chem.Comm. 1973, 292; N.Dermis, A.R.Katritzky, T.Matsuo, S.K. Parton und Y. Takeuchi, J.C.S. Perkin I 1974, 746.
5. F.Kröhnke und W.Zecher, Chem.Ber. 95, 1128 (1962).
6. I.Zugravescu, E.Rucinski und G.Surpateanu, Tetrahedron Lett. 1970, 941.
7. C.A.Henrick, E.Ritchie und W.C.Taylor, Aust.J.Chem. 20, 2467 (1967).
8. T.Sasaki, K.Kanematsu und Y.Yukimoto, J.Chem.Soc. C 1970, 481; T.Sasaki, K.Kanematsu, Y.Yukimoto und S.Ochiai, J.Org.Chem. 36, 813 (1971).
9. C.Leonte und I.Zugravescu, Tetrahedron Lett. 1972, 2029.
10. Y.Kobayashi, T.Kutsuma und Y.Sekine, Tetrahedron Lett. 1972, 3325; D.G.Farnum, R.J.Alaimo und J.M.Dunston, J.Org.Chem. 32, 1130 (1967).
11. R.Huisgen, R.Grashey und E.Steingruber, Tetrahedron Lett. 1963, 1441.

12. G.P.Rizzi, J.Org.Chem. 35, 2069 (1970).
13. H.Seidl, R.Huisgen und R.Knorr, Chem.Ber. 102, 904 (1969).
14. K.J.Niklas, unveröffentl. Versuche, Universität München 1974.
15. J.E.Baldwin, R.G.Puduserry, A.K.Qureshi und B.Sklarz, J.Am. Chem.Soc.90, 5325 (1968).
16. F.Textier und R.Carrié, Bull.Soc.Chim.Fr. 1971, 4119.
17. R.Huisgen, W.Scheer, G.Szeimies und H.Huber, Tetrahedron Lett. 1966, 397.
18. H.W.Heine und R.Peavy, Tetrahedron Lett. 1965, 3123.
19. A.Padwa und L.Hamilton, Tetrahedron Lett. 1965, 4363.
20. R.B.Woodward und R.Hoffmann, J.Am.Chem.Soc. 87, 395 (1965).
21. R.B.Woodward und R.Hoffmann, Angew.Chem. 81, 797 (1969).
22. M.J.S.Dewar, Tetrahedron Suppl. 8, 75 (1969); Angew.Chem. 83, 859 (1971).
23. M.G.Evans, Trans.Faraday Soc. 35, 824 (1939).
24. a) W.T.Ford und M.Newcomb, J.Am.Chem.Soc. 95, 6277 (1973);
dort finden sich auch weitere Literaturangaben; M.Newcomb
und W.T.Ford, J.Am.Chem.Soc. 96, 2968 (1974);
b) G.Boche, Habilitationsschrift, Universität München 1974.
25. R.Huisgen, W.Scheer und H.Huber, J.Am.Chem.Soc. 89, 1753 (1967)
26. R.Huisgen, W.Scheer, H.Mäder und E.Brunn, Angew.Chem. 81, 621 (1969).
27. S.Gabriel und R.Stelzner, Ber.Deut.Chem.Ges. 28, 2929 (1895).
28. O.C.Dermer und G.E.Ham, "Ethylenimine and Other Aziridines", Academic Press, New York und London 1969, Seiten 206 ff.
29. A.Padwa und W.Eisenhart, J.Org.Chem. 35, 2472 (1970).
30. M.Fremy, Angew.Chem. 78, 1024 (1966).
31. H.Mäder, Dissertation, Universität München 1971.

32. J.W.Lown, J.P.Moser und R.Westwood, Can.J.Chem. 47, 4335 (1969).
33. A.Padwa und L.Hamilton, J.Heterocycl.Chem. 4, 118 (1967).
34. P.B.Woller und N.H.Cromwell, J.Org.Chem. 35, 888 (1970).
35. F.Textier und R.Carrié, Bull.Soc.Chim.Fr. 1972, 2373.
36. F.Textier, J.Guenzet und B.Merah, C.R.Acad.Sci.Ser. C 1973, 1371.
37. J.W.Lown und K.Matsumoto, Can.J.Chem. 48, 3399 (1970).
38. G.Boche und D.Martens, Angew.Chem. 84, 768 (1972);
R.Eidenschink und Th.Kauffmann, Angew.Chem. 84, 292 (1972).
39. E.F.Ullmann und J.E.Milks, J.Am.Chem.Soc. 84, 1315 (1962);
E.F.Ullmann und W.A.Henderson, J.Am.Chem.Soc. 88, 4942 (1966).
40. J.W. Lown und K.Matsumoto, Can.J.Chem. 49, 3443 (1971).
41. W.J.Linn, O.W.Webster und R.E.Benson, J.Am.Chem.Soc. 87, 3651 (1965); W.J.Linn und R.E.Benson, J.Am.Chem.Soc. 87, 3657 (1965); W.J.Linn, J.Am.Chem.Soc. 87, 3665 (1965).
42. A.Dahmen, H.Hamberger, R.Huisgen und V.Markowski, J.C.S. Chem.Comm. 1971, 1192.
43. V.Markowski, Dissertation, Universität München 1974.
44. J.Buter, S.Warsenaar und R.M.Kellog, J.Org.Chem. 37, 4045 (1972).
45. J.H.Hall und R.Huisgen, J.C.S. Chem.Comm. 1971, 1187.
46. T.W.J.Taylor, J.S.Owen und D.Wittaker, J.Chem.Soc. 1938, 206.
47. R.E.Lutz, J.A.Freck und R.S.Murphy, J.Am.Chem.Soc. 70, 2015 (1948).
48. I.Okada, K.Ichimura und R.Sudo, Bull.Chem.Soc.Jap. 43, 1185 (1970).
49. Lit. 28, Seite 100.

50. H.Günther, "NMR-Spektroskopie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973, Seite 220.
51. J.M.Lehn und J.Wagner, J.C.S. Chem.Comm. 1968, 148.
52. G.Binsch in "Topics in Stereochemistry", Band 3, herausgegeben von E.L.Eliel und N.L.Allinger, 1968, "The Study by Dynamik Nuclear Magnetic Resonance".
53. R.J.Kurland, M.B.Rubin und M.B.Wiu, J.Chem.Phys. 40, 2426 (1964).
54. Lit. 28, Seite 114; J.Adachi, R.Miyazaki und H.Kano, Chem. Pharm. Bull. (Japan) 22, 70 (1974).
55. H.W.Heine, R.Peavy und A.J.Durbetaki, J.Org.Chem. 31, 3924 (1966).
56. J.H.Hall, R.Huisgen, C.H.Ross und W.Scheer, J.C.S. Chem. Commun. 1971, 1189.
57. R.Sustmann, R.Huisgen und H.Huber, Chem.Ber. 100, 1802 (1967).
58. J.W.Emsley, J.Feeny und L.H.Sutcliffe, "High Resolution NMR-Spectroscopy", Pergamon Press, Oxford 1965, Band I, Seite 396.
59. C.W.Haigh, Ann.Rep.NMR Spectroscopy 4, 311 (1971).
60. N.V.Riggs, Aust.J.Chem. 16, 521 (1963).
61. H.Gotthardt und R.Huisgen, Chem.Ber. 103, 2625 (1970).
62. K.Matsumoto, unveröffentl. Versuche, Universität München 1972.
63. A.Weissberger und H.Bach, Ber.Deut.Chem.Ges. 64, 1099 (1931).
64. F.W.Fowler, A.Hassner und L.A.Levy, J.Am.Chem.Soc. 89, 2077 (1967).
65. A.Hassner, G.J.Mattews und F.W.Fowler, J.Am.Chem.Soc. 91, 5046 (1969).
66. G.H.Coleman und G.P.Waugh, Proc. Iowa Acad.Sci. 40, 115 (1935); G.H.Coleman und C.S.Nicholopoulos, Proc.Iowa.Acad.Sci. 49, 286 (1942); C.A. 37, 5707 (1943).

67. Lit. 28, Seite 139.
68. K.Herbig, R.Huisgen und H.Huber, Chem.Ber. 99, 2546 (1966).
69. J.A.Deyrup und C.L.Moyer, J.Org.Chem. 34, 175 (1969); J.A. Deyrup, C.L.Moyer und P.S.Dreifus, J.Org.Chem. 35, 3428 (1970); J.A.Deyrup, J.Org.Chem. 38, 1645 (1973).
70. C.L.Brown und R.E.Lutz, J.Org.Chem. 17, 1187 (1952).
71. R.E.Parker und N.S.Isaacs, Chem.Rev. 59, 737 (1959).
72. G.R.Pettit, J.A.Settepani und R.A.Hill, Can.J.Chem. 43, 1792 (1965).
73. S.J.Brois, J.Org.Chem. 27, 3532 (1962).
74. R.Martino, J.Abeba und A.Lattes, J.Heterocyclic Chem. 10, 91 (1973).
75. F.A.L.Anet und J.M.Osyan, J.Am.Chem.Soc. 89, 352 (1967).
76. M.Ohtsuru und K.Tori, J.Mol.Spectrosc. 27, 296 (1968).
77. H.Mayr, Dissertation, Universität München 1974.
78. Lit. 28, Seite 99.
79. S.Sternhell, Quart.Rev. 23, 236 (1969); T.J.Batterham, N.V.Riggs, A.V.Robertson und W.R.I.Simpson, Aust.J.Chem. 22, 725 (1970).
80. W.S.Ide und J.S.Buck, "The Synthesis of Benzoin" in Org. Reactions 4, 269 (1965).
81. G.Hesse, H.Witte und W.Gulden, Angew.Chem. 77, 591 (1965); H.Witte, W.Gulden und G.Hesse, Liebigs Ann.Chem. 716, 1 (1968).
82. N.H.Cromwell und J.A. Caughlan, J.Am.Chem.Soc. 67, 2235 (1945).
83. A.M.Trozzolo und T.DoMinh, XXIII rd International Congress of Pure and Applied Chemistry, Boston 1971, Volume 2, 251.
84. R.Huisgen und H.Mäder, Angew.Chem. 81, 621 (1969).
85. S.Oida und E.Ohki, Chem.Pharm.Bull. (Tokio) 16, 764 (1968); 17, 2461 (1969).

86. Ch.Reichardt und K.Dimroth, Fortschr.Chem.Forsch. 11/1, 1 (1968).
87. Nach Lit. 86 aus λ_{max} 1,2-Dichlorbenzol 742 nm ($\lg \epsilon$ 3.96) und λ_{max} Adiponitril 631 nm (3.78) des 2,4,6-Triphenyl-N-(3,5-diphenyl-4-hydroxyphenyl)-pyridinium-betains ermittelt.
88. R.Huisgen, W.Scheer und H.Mäder, Angew.Chem. 81, 619 (1969).
89. H.Nozaki, S.Fujita und R.Noyori, Tetrahedron 24, 2193 (1968).
90. G.W.Griffin, Angew.Chem. 83, 604 (1971).
91. E.Lutz und A.B.Turner, J.Org.Chem. 33, 516 (1968).
92. H.Hamberger und R.Huisgen, J.C.S. Chem.Comm. 1971, 1190.
93. Übersicht in Lit. 28, Seite 103.
94. R.Martino, J.Abeba und A.Lattes, Tetrahedron Lett. 1973, 433.
95. R.Huisgen und F.Mietzsch, Angew.Chem. 76, 36 (1969).
96. R.Huisgen, H.Seidl und I.Brüning, Chem.Ber. 102, 1102 (1969).
97. a) R.G.W.Norrish und G.Porter, Nature (London) 164, 658 (1949);
b) F.W.Willets, "Progress in Reaction Kinetics", Band 6, Teil 1, Pergamon Press 1971;
c) W.G.Herkstroeter, "Absorption Spectroscopy of Transient Species" in "Techniques of Chemistry", Hrsg. A.Weissberger, Band I, Teil IIb, Wiley-Interscience, New York 1972.
98. H.Hermann, R.Huisgen und H.Mäder, J.Am.Chem.Soc. 93, 1779 (1971).
99. J.Geittner, Dissertation, Universität München 1974.
100. E.McLaughlin und R.W.Rozett, Chem.Tech. 1971, 120.
101. W.J.Hehre, Privatmitteilung an Prof. R.Huisgen 1973.
102. J.W.Burley und R.W.Young, J.C.S. Perkin II, 1972, 1843.
103. A.Pople, Privatmitteilung an Prof. R.Huisgen 1974.
104. H.H.Freedman, V.R.Sandel und B.P.Thill, J.Am.Chem.Soc. 89, 1762 (1967).

105. J.March, "Advanced Organic Chemistry": Reactions, Mechanisms and Structure, McGraw Hill 1968.
106. H.J.Mcdonald und R.J.Crawford, Can.J.Chem. 50, 428 (1973).
107. R.Criegee, Angew.Chem. 80, 585 (1968); J.I.Braumann und W.C. Archie, J.Am.Chem.Soc. 94, 4262 (1972).
108. R.Huisgen und H.Seidl, Tetrahedron Lett. 1964, 3381.
109. A.Faseeh, unveröffentl. Versuche, Universität München 1974.
110. R.W.Taft jr., "Separation of Polar, Steric and Resonance Effects in Reactivity" in M.S.Newmann, Steric Effects in Organic Chemistry, J.Wiley, New York 1956, Seite 660.
111. a) Handbook of Chemistry and Physics, Hrsg. R.C.Weast, The Chemical Rubber Co., 1971-1972.
b) H.Goldschmidt und R.M.Salcher, Z.Phys.Chem. 29, 89 (1899).
112. J.S.Splitter, T.Su., H.Ono und M.Calvin, J.Am.Chem.Soc. 93, 4075 (1971)
113. Lit. 28, Seite 97.
114. G. Szeimies, Habilitationsschrift, Universität München 1974.
115. P.G.Gassmann, D.K.Dygas und J.E.Trent, J.Am.Chem.Soc. 92, 2084 (1970).
116. Diese Daten wurden mir freundlicherweise von Herrn Dr.G.Szeimies überlassen.
117. J.-M.Lehn, Fortschr.Chem.Forsch. 15, 311 (1970).
118. R.W.Taft jr., J.Am.Chem.Soc. 79, 1045 (1957).
119. J.A.Kerr, Chem.Reviews 66, 465 (1966); S.W.Benson, Thermo= chemical Kinetics, John Wiley and Sons, Inc., New York, London, Sydney 1968, Seite 215.
120. E.F.Hayes und A.K.Q.Siu, J.Am.Chem.Soc. 93, 2090 (1971).

121. S.Gabriel, Ber.Deut.Chem.Ges. 21, 2644 (1888).
122. H.Wenker, J.Am.Chem.Soc. 57, 2328 (1935).
123. Übersicht in W.Kirmse, "Carbene Chemistry", Band 1 von "Organic Chemistry", Hrsg. A.Blomquist und H.Wassermann, Academic Press 1971, Seite 412.
124. F.H.Dickey, W.Fickett und H.J.Lucas, J.Am.Chem.Soc. 74, 944 (1952).
125. W.Stühmer und G.Meßwarb, Arch.Pharm. 286, 19 (1953).
126. M.Tichý, "The Determination of Intramolecular Hydrogen Bonding by Infrared Spectroscopy and Its Applications in Stereochemistry" in Adv.Org.Chem., 5, 115 (1965).
127. G.Drefahl und H.Hörhold, Chem.Ber. 94, 1641 (1961).
128. C.L.Stevens und R.J.Gasser, J.Am.Chem.Soc. 79, 6057 (1957).
129. O.Cervinka in "Enamines", Hrsg. A.G.Cook, M.Decker 1969, Seite 285.
130. W.Bunge in Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", 4.Auflage, Band I/2, Seite 765.
131. J.A.Riddick und W.B.Bunger, "Organic Solvents" in "Techniques of Chemistry", Hrsg. A.Weissberger, Band II, 3.Auflage, Wiley-Interscience, New York 1970.
132. K.Voight, J.Prakt.Chem. (2) 34, 13 (1886).
133. G.Zweifel und H.C.Brown, "Hydration of Olefins, Dienes, and Acetylenes via Hydroboration", in Org.Reactions, 13, 1 (1963).
134. L.A.Strait, D.Jamotkar, R.Ketzham und M.Hrenoff, J.Org.Chem. 1966, 3977.
135. P.Pfeiffer, Ber.Deut.Chem.Ges. 48, 1777 (1916).
136. H.W.Underwood, O.L.Baril und G.C.Toone, J.Am.Chem.Soc. 52, 4087 (1930).
137. R.Köster, Liebigs Ann.Chem. 618, 31 (1958).

138. A.Novelli und J.C.Somaglino, Anales Asoc.quim.arg. 31,
147 (1943); C.A. 38, 2957 (1944).
139. E.Bergmann und J.Hervey, Ber.Deut.Chem.Ges. 62, 893 (1929).
140. J.H.Hall, Universität München, Versuche 1969
142. D.Ans-Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band II,
Springer-Verlag 1964.
141. R.Juday und M.Adkin, J.Am.Chem.Soc. 77, 4569 (1955).
143. R.Huisgen in Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie",
4.Auflage, Band III/1, "Ausführung kinetischer Versuche".
144. H.L.Goering und R.R.Jacobson, J.Am.Chem.Soc. 80, 3277 (1958).
145. C.P.Smyth, S.O.Morgan und J.C.Boyce, J.Am.Chem.Soc. 50, 1536
(1928).

Lebenslauf

Am 31. Juli 1947 wurde ich als erstes Kind des Dipl. Chemikers Dr. Heinz Ross und seiner Ehefrau Anna Maria, geb. Guglberger, in München geboren. Ich besuchte 4 Jahre die Volksschule in Steinebach am Wörthsee, trat 1957 in das Hum. Gymnasium München-Pasing ein und wechselte 1960 an den neusprachlichen Zweig des Wittelsbacher Gymnasiums, München. Dort erwarb ich 1966 das Reifezeugnis.

Mit dem Wintersemester 1966/67 begann ich das Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität in München. Im Oktober 1968 legte ich die Diplomchemiker-Vorprüfung und im Mai 1970 den mündlichen Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Seit Juli 1970 arbeitete ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Rolf Huisgen an meiner Diplom- und Doktorarbeit. Von September 1970 bis Juni 1971 war ich als studentische Hilfskraft, von Juli 1971 bis Juni 1972 als wissenschaftliche Hilfskraft beschäftigt; seit Juli 1972 verwaltete ich die Stelle eines wissenschaftlichen Assistenten.

